JAN 23 1947

ZEITSCHRIFT
FÜR
PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN 'T HOFF

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN · K. F. BONHOEFFER · G. JOOS · K. L. WOLF

ABTEILUNG A:

CHEMISCHE THERMODYNAMIK · KINETIK
ELEKTROCHEMIE · EIGENSCHAFTSLEHRE

187. BAND HEFT 3 SEPTEMBER 1940

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT
BECKER & ERLER KOM.-GES. LEIPZIG

Der Bezugspreis beträgt pro Band RM. 26.80

Printed in Germany

ysik. Chem. (A)

Inhalt.

Seite

Irene Lütgert und *Erich Schröer*, Die Kinetik des thermischen Oxalsäurezerfalls in Lösung. (Mit 3 Abbildungen im Text.) (Eingegangen am 24. 6. 40) 133

Gerhart Jander, Über hochmolekulare, anorganische Verbindungen vom Typus der Heteropolysäuren (Phosphorwolframsäure und Metawolframsäure), ihre Struktur, Eigenschaften und Bildungsweise. (Mit 4 Abbildungen im Text.) (Eingegangen am 5. 7. 40) 149

Constantin Sălceanu, Über eine neue Beziehung zwischen der Oberflächenspannung und dem Kompressibilitätskoeffizienten von Flüssigkeiten. (Eingegangen am 21. 6. 40) 170

J. W. Breitenbach und *A. Maschin*, Über die Polymerisation des Styrols bei Gegenwart von Tetrachlorkohlenstoff. (Eingegangen am 3. 6. 40) . . . 175

Hans Sueß, Bemerkungen zur Arbeit von J. W. Breitenbach und A. Maschin: Über die Polymerisation des Styrols bei Gegenwart von Tetrachlorkohlenstoff. (Eingegangen am 20. 7. 40) 184

K. Clusius und *W. Dinger*, Die Mischungslücke des Systems Aceton—Schwefelkohlenstoff. (Mit 2 Abbildungen im Text.) (Eingegangen am 31. 7. 40) 186

Aufruf für Bewerber um ein Stipendium aus der „van 't Hoff-Stiftung“ . . . 195

Bücherschau.

U. Dehlinger, Chemische Physik der Metalle und Legierungen 196
W. Späth, Physik und Technik der Härte und Weiche 196
W. Hanle, Künstliche Radioaktivität und ihre kernphysikalischen Grundlagen 198
F. Löwe, Optische Messungen des Chemikers und des Mediziners 198
F. W. Küster, Logarithmische Rechentafeln 199
H. Cornelius, Kupfer im technischen Eisen 199
Neue Wege exakter Naturerkenntnis. Fünf Wiener Vorträge. Vierter Zyklus 199
A. Beher, Chemisch-physikalische Laboratorien und ihre neuzeitlichen Einrichtungen 200

Bei der Schriftleitung eingegangene Arbeiten:

R. Linke, Über die Viscositäten der Flüssigkeiten in homologen Reihen. (Mit 2 Abbildungen im Text.) (Eingegangen am 29. 7. 40.)

J. Sakurada und *S. Okamura*, Über den Abbau langer kettenförmiger Moleküle. (Mit 1 Abbildung im Text.) (Eingegangen am 17. 8. 40.)

Kurt L. Mampel, Zeitumsatzformeln für heterogene Reaktionen an Phasengrenzen fester Körper. (Mit 6 Abbildungen im Text.) (Eingegangen am 16. 8. 40.)

T. Kubo, Untersuchungen über die Umwandlung von Hydratcellulose in natürliche Cellulose. VII. Die Kristallstruktur des Umwandlungsproduktes sowie eines höchst orientierten natürlichen Cellulosepräparates. (Mit 15 Abbildungen im Text.) (Eingegangen am 23. 8. 40.)

Die Kinetik des thermischen Oxalsäurezerfalls in Lösung[1]).

Von

Irene Lütgert und Erich Schröer.

(Mit 3 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 24. 6. 40.)

Die Zersetzung von Lösungen der leichten Oxalsäure in leichtem Wasser wird bei 130°, 144°, 152°, 163° und 173° C in direkten Parallelversuchen mit schwerer Oxalsäure in schwerem Wasser untersucht. Der Zerfall wird bequem meßbar von 130° C an und folgt einem Zeitgesetz erster Ordnung. Die Zersetzung der schweren Säure ist um etwa 20% schneller. Die Aktivierungswärme wird als temperaturunabhängig gefunden. Die Geschwindigkeitskonstante wird zwischen 120° und 170° C durch $k = 15{\cdot}47 \cdot e^{-37{\cdot}570/RT}$ für die leichte und durch $k = 15{\cdot}27 \cdot e^{-37{\cdot}050/RT}$ für die schwere Oxalsäure dargestellt.

In gleicher Weise wurde in Parallelversuchen die thermische Zersetzung der in Dioxan gelösten leichten und schweren Oxalsäure untersucht. Für alle Temperaturen (hier 120° bis 150° C) wird k durch $13{\cdot}45 \cdot e^{-32{\cdot}300/RT}$ dargestellt. Es findet bereits Austausch zwischen $(COOD)_2$ und Dioxan statt. Durch Extrapolation auf die Anfangsgeschwindigkeit ergibt sich auch hier eine um etwa 20% schnellere Reaktion der schweren Säure. Es werden zwei Möglichkeiten zur Deutung des Beschleunigungseffektes angegeben.

I. Einleitung.

Der thermische Zerfall der Oxalsäure, in Wasser bzw. in Dioxan gelöst, ist von A. Dinglinger und E. Schröer[2]) untersucht worden, der Zerfall der schweren Oxalsäure (Deuteriooxalsäure) in schwerem Wasser bald darauf von E. Schröer[3]), wobei festgestellt wurde, daß der Zerfall der schweren Oxalsäure etwas rascher als der der leichten erfolgt.

Die Ergebnisse der ersten Untersuchungen waren: In der wässerigen Lösung sehr hohe, mit der Temperatur veränderliche Aktionskonstante; temperaturabhängige Aktivierungsenergie; unstöchiometrisch anfallende Reaktionsprodukte. Dagegen waren in der Dioxanlösung Aktionskonstante und Aktivierungsenergie temperaturunabhängig.

Auf Grund dieser Ergebnisse war seinerzeit geschlossen worden, daß es sich möglicherweise um eine Kettenreaktion handeln könne.

[1]) D 11. [2]) A. Dinglinger und E. Schröer, Z. physik. Chem. (A) **179** (1937) 401; (A) **181** (1938) 375. [3]) E. Schröer, Z. physik. Chem. (A) **183** (1939) 392.

Jedoch haben A. Dinglinger und E. Schröer in Fortsetzung ihrer Arbeit zunächst gezeigt, daß die Temperaturabhängigkeit der Aktivierungsenergie ein Irrtum war. — Inzwischen war von anderer Seite noch einiges bekannt geworden, was sich in dieser Frage auswerten ließ. Wenn die Kette nicht ganz außerordentlich lang sein soll, so kann die Aktivierungswärme des gesamten (kettenmäßigen) Vorganges von der der Startreaktion nicht allzu verschieden sein. Für den Fall einer Kettenreaktion war als naheliegend eine Aufspaltung der $C-C$-Bindung mit dem Ergebnis zweier $COOH$-Radikale angenommen worden. Inzwischen ist der $C-C$-Abstand in der Oxalsäuremolekel durch eine Arbeit von J. M. Robertson und I. Woodward[1]) bekannt geworden.

Es ist nun sicher, daß die $C-C$-Bindung in der Oxalsäuremolekel nicht so weit gedehnt sein kann, daß Trennungsarbeit und Aktivierungsenergie vergleichbar werden. Die Möglichkeit, den Primärschritt in einer Aufspaltung in zwei Carboxylradikale zu sehen, entfällt damit wohl endgültig.

Danach bleibt nur die Möglichkeit eines unimolekularen Zerfalls. Tatsächlich ließen sich die bisherigen Ergebnisse auch gut nach einem Geschwindigkeitsgesetz für die erste Ordnung darstellen. Es bestand jedoch noch eine große und schwer verständliche Differenz in den Aktionskonstanten der wässerigen Lösung und der Dioxanlösung. Da die Genauigkeit des bisherigen Materials für eine tiefere Diskussion nicht ausreichend erschien, wurde der Zerfall noch einmal mit größeren und verfeinerten experimentellen Hilfsmitteln untersucht.

Hierzu ist verbessert bzw. verfeinert worden:

1. Die Methode der Bestimmung des Zersetzungsgrades zur Zeit t. Hierbei ist das früher verwendete Abzapfverfahren verlassen und nunmehr so vorgegangen worden, für jeden Meßpunkt ein Proberöhrchen zur Zeit $t=0$ einzusetzen, zur Zeit t zu ziehen und anfangs eine ausgewogene Menge, späterhin seinen gesamten Inhalt zur Analyse zu bringen. Dadurch wurde außerdem Unabhängigkeit von der Kenntnis der spezifischen Volumina erzielt. Gleichwohl sind diese noch einmal genau gemessen worden, um die früheren Versuche kontrollieren zu können. Die genauere Bestimmung des Zersetzungsgrades ist im einzelnen erreicht worden durch:

---

[1]) J. M. Robertson und J. Woodward, J. chem. Soc. London **1936**, 1817.

a) genaueste Ein- und Auswaage der kleinen Lösungsmengen (KUHLMANNsche Mikrowaage),

b) genaue Titration des Inhaltes mit Hilfe einer zu diesem Zweck geschaffenen Mikrobürette (siehe S. 137).

2. Die Temperaturkonstanz durch einen Thermostaten mit sehr sauberer Temperaturregelung (siehe S. 136) und einer Einsenkvorrichtung für die Versuchsröhrchen.

3. Die Genauigkeit der Zeitnahme durch die eben schon erwähnte Einsenkvorrichtung, die erlaubte, die Röhrchen zur Zeit $t=0$ sehr rasch auf Reaktionstemperatur und zur Zeit t praktisch sofort auf eine Temperatur zu bringen, bei der die Reaktionsgeschwindigkeit praktisch Null ist.

4. Herstellung der D-Verbindungen mit verfeinerter Methode und entsprechenden Mitteln.

Es wäre erforderlich gewesen, den bisher nur extrapolierten elektrolytischen Dissoziationsgrad (α) direkt zu bestimmen, genauer gesagt, die Aktivität der undissoziierten Oxalsäuremolekel. Aus äußeren Gründen mußte diese Aufgabe noch zurückgestellt werden. Da (α) nicht sehr erheblich ist und da die Abtragung des Logarithmus des Zersetzungsproduktes gegen die Zeit mit den extrapolierten (α)-Werten die gradlinige Abhängigkeit sehr gut erfüllt, so dürfte hier kein wesentlicher Fehler entstanden sein.

Die Löslichkeit der Kohlensäure wird bei den hohen Temperaturen bereits sehr gering[1]). Ein Einfluß von dieser Seite ist nicht zu erwarten.

Schließlich galt es noch, eine Entscheidung zu suchen, ob an dem Geschwindigkeitsunterschied, der zwischen den Systemen $(COOH)_2$ in H_2O und $(COOD)_2$ in D_2O besteht, die Wasserstoff-„Brücken"-Bindungen beteiligt sind oder nicht. Hierzu ist eine Gegenüberstellung der Systeme $(COOH)_2$ in Dioxan und $(COOD)_2$ in Dioxan ausersehen worden. Das System $(COOD)_2$— Dioxan erwies sich hierzu jedoch nur als bedingt geeignet, da bei den tiefsten Zersetzungstemperaturen schon ein langsamer, bei den höheren ein geschwinder Austausch stattfindet. Es war jedoch eine Extrapolation auf t_0 möglich. — Ob ein geeigneteres Lösungsmittel aufgefunden werden kann, erscheint fraglich. Somit wurde in dieser Richtung nichts weiter unternommen.

[1]) R. WIEBE und V. L. GADDY, J. Amer. chem. Soc. **61** (1939) 315.

II. Neue technische Hilfsmittel.

a) Thermostat.

Der Thermostat wurde im Interesse der Temperaturkonstanz verhältnismäßig geräumig (35 l) gewählt. Er war in der üblichen Weise ausgerüstet: gute Wärmeisolierung nach außen, nach oben abgeschlossen; Heizrührer in der üblichen Form, Zusatzheizung von außen; Kontaktthermometer mit drei fühlerartig in den Raum ausgestreckten Quecksilbergefäßen und fünf festen Kontakten im Abstand von etwa 10° C; BECKMANN-Schleife zur Veränderung des Temperaturbereiches; Relaisschaltung in der beschriebenen Form mit Elektronenröhren[1]), also stromlos für das Kontaktthermometer. Als besondere Einrichtung war eine fahrkorbartige Einsenkvorrichtung vorgesehen, die es gestattete, alle 24 Versuchsröhrchen — 12 von der leichten, 12 von der schweren Lösung — wirklich gleichzeitig und momentan einzusenken, sowie zur Versuchszeit dann einzelne Röhrchen herauszuheben.

Da bei den höheren Temperaturen das Thermostatenöl schon zu rauchen begann, befand sich über dem ganzen Thermostaten eine Absauganlage, die die Luft mit den Öldämpfen mit mäßiger Geschwindigkeit abführte. Zu einem störenden Einfluß auf den Thermostaten kam es hierdurch nicht.

b) Mikrobürette.

Nach Durchsicht der Literatur erschien keine der dort beschriebenen Mikrobüretten für das geplante Arbeitsverfahren voll geeignet. Nach einigen Vorversuchen wurde in Anlehnung an den Vorschlag von W. GEILMANN[2]) die im folgenden beschriebene hahnfreie Mikrobürette mit Vorratsgefäß konstruiert (siehe Abb. 1). Prinzip: die gefüllte Bürette mit sehr feiner Spitze wird durch gewissen Unterdruck am Auslaufen gehindert; zur Titration wird durch geringe Druckerhöhung über der Flüssigkeitssäule die Maßlösung zum Ausfließen gebracht. Die Druckerhöhung wird durch eine besonders fein einregulierte Hebung eines Niveaugefäßes durch eine Taste mechanisch bewirkt.

Durch das Chlorcalciumrohr *b* wird aus dem Vorratsgefäß *a*, das zweckmäßig mit einer geeigneten Wärmeisolierung zu umgeben ist, bei geöffnetem Hahn *d* die Lösung in die vorher unten ver-

[1]) A. DINGLINGER und E. SCHRÖER, Z. physik. Chem. (A) **181** (1938) 375.
[2]) W. GEILMANN, Z. anorg. allg. Chem. **167** (1927) 114.

schlossene Bürette *f* gedrückt. Das Bürettenvolumen betrug in vorliegendem Fall 4 cm³, in $^1/_{100}$ cm³ unterteilt, so daß $^1/_{1000}$ cm³ geschätzt werden konnte (Abstand von Strich zu Strich: etwa 0·8 mm). Nach Hebung des Apparaturteiles *s* wird nun der Dreiwegehahn *d* umgestellt

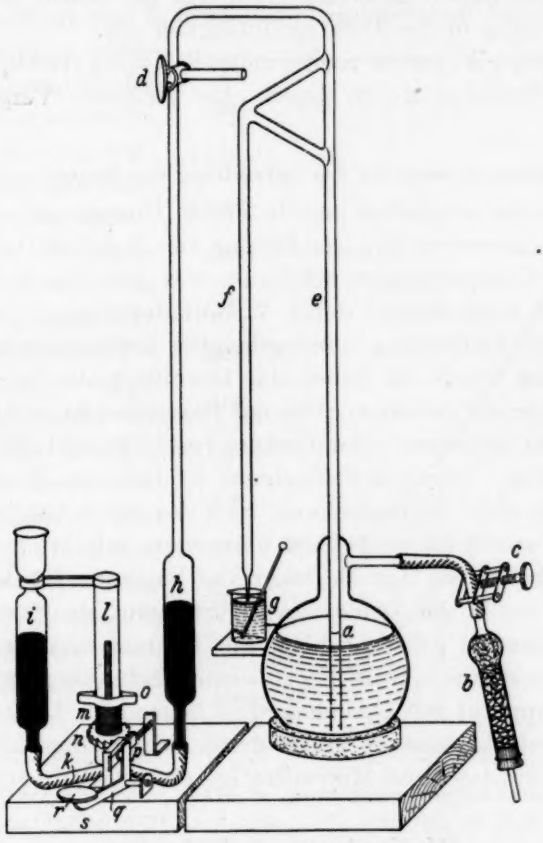

Abb. 1. Mikrobürette (Maßstab 1 : 6).

und alsdann *s* wieder in die vorherige Lage gebracht. Durch den dadurch erzeugten Unterdruck in *e* steigt jetzt die Lösung aus *a* in *e* hoch.

Mit einiger Übung wird so stets der Punkt erreicht, bei dem die Flüssigkeitssäule in *e* derjenigen in der Bürette *f* das Gleichgewicht hält, so daß bei nun geöffneter Bürettenspitze keine Lösung austropft. Nunmehr konnte mit der eigentlichen Titration begonnen werden.

Durch Druck auf die Taste r wurde das mit Quecksilber gefüllte Niveaugefäß i jeweils um Bruchteile eines Millimeters gehoben und dadurch ein Ausfließen der Lösung in die zu analysierende Flüssigkeit in entsprechend geringer Menge erreicht. Wie es bei Titrationen mit Mikrobüretten (CHRISTIANSEN) üblich ist, taucht die Bürettenspitze ein wenig in die Titrationsflüssigkeit ein.

Der Endpunkt der im vorliegenden Fall mit Permanganat durchgeführten Titration wurde gegen eine geeignete Vergleichslösung erkannt.

c) Verbesserte Methode der Herstellung der Deuteriooxalsäure.

Die Deuteriooxalsäure wurde durch Umsetzung von Bariumoxalat mit einer etwa 50%igen Lösung von D_2SO_4 in D_2O gewonnen. Die schwere Schwefelsäure wiederum war aus SO_3 und D_2O dargestellt und anschließend durch Vakuumdestillation von eventuell im Laufe der Darstellung hineingelangten Verunreinigungen befreit worden. Nun wurde ein durch eine Glasfilterplatte in zwei Räume geteiltes Rohr auf der einen Seite mit Bariumoxalat, auf der anderen Seite mit der schweren Schwefelsäure beschickt und die Rohrenden abgeschmolzen. Durch abwechselndes Erhitzen im Wasserbad und Abkühlen in einer Kältemischung, bald des einen, bald des anderen Rohrteiles, wurde die noch nicht umgesetzte schwere Schwefelsäure immer wieder durch den Bariumoxalat-Bariumsulfat-Brei gesaugt. Schließlich wurde die Deuteriooxalsäurelösung als $(COOD)_2 \cdot 2\,D_2O$ zur Kristallisation gebracht. Um die Deuteriooxalsäure möglichst 100%ig zu bekommen, wurde sie in einem hierfür hergestellten Mikroextraktionsapparat mit D_2O einige Zeit behandelt. Die nunmehr anfallende Deuteriooxalsäure ergab durch Schmelzpunktsbestimmung ihres Kristallwassers und Mikrotitration einen Gehalt von 100%.

III. Neu bestimmte Hilfsgrößen.

a) Bestimmung des Ausdehnungskoeffizienten

der Lösung von

$(COOH)_2 \cdot 2\,H_2O$ in leichtem Wasser

$(COOD)_2 \cdot 2\,D_2O$ in schwerem Wasser

von „Dioxan höchstgereinigt“[1]),

[1]) Dioxan höchstgereinigt, „Exluan 07“, der Dielkometer-Laboratorien Haardt & Co., A. G., Berlin-Südende.

der Lösung von

$(COOH)_2$ in Dioxan höchstgereinigt
$(COOD)_2$ in Dioxan höchstgereinigt.

Die Messung dieser Hilfsgrößen geschah nach dem Prinzip der bei A. DINGLINGER und E. SCHRÖER[1]) beschriebenen Anordnung. Zur Vermeidung einer eventuellen Kondensation des Lösungsmittels im oberen Teile des Meßrohres wurde dieses durch eine Heizwicklung gelinde übererwärmt. Die Meßergebnisse der Bestimmung des Ausdehnungskoeffizienten der wässerigen $(COOH)_2$-Lösung ergaben, daß die Werte von A. DINGLINGER sich gut in die neue Kurve einfügten, seinerzeit also schon recht gut bestimmt waren. Die Daten über die $(COOD)_2$-Lösung in D_2O sind aus nebenstehender Kurve (Fig. 2) zu ersehen.

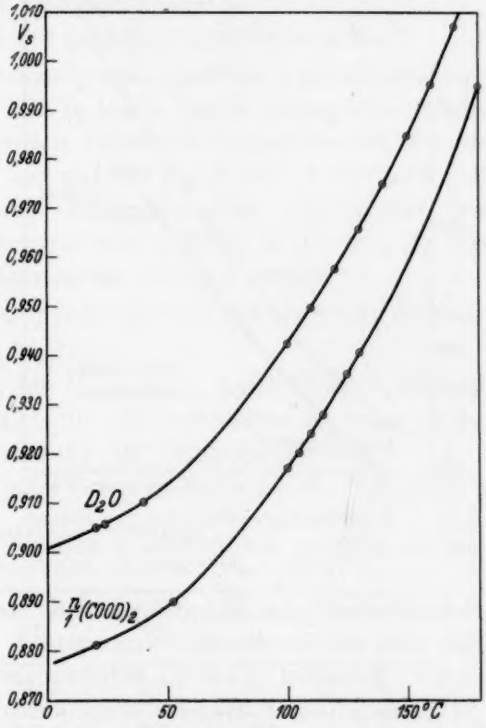

Abb. 2. Ausdehnungskoeffizienten von D_2O und $(COOD)_2$ in D_2O.

Zur Darstellung der Lösungen in Dioxan wurden die beiden Oxalsäuren kristallwasserfrei eingewogen, der Titer durch Mikrotitration mit Permanganat ermittelt. Zur Messung des Ausdehnungskoeffizienten von „Dioxan höchstgereinigt" und der beiden Lösungen in Dioxan wurde wie oben verfahren. Die Meßwerte zeigt umstehende graphische Darstellung (Fig. 3).

[1]) A. DINGLINGER und E. SCHRÖER, Z. physik. Chem. **179** (1937) 401.

b) *H-D*-Austauschversuch.

Nach bisherigen Erfahrungen über Austausch zwischen *H*- und *D*-Verbindungen konnte es durchaus möglich sein, daß Oxalsäure und Dioxan bei den Versuchstemperaturen noch nicht oder nur in geringem Maße austauschten. Da keine direkten Angaben vorlagen, wurde ein Austauschversuch zwischen Dioxan und schwerer Oxalsäure folgendermaßen angesetzt:

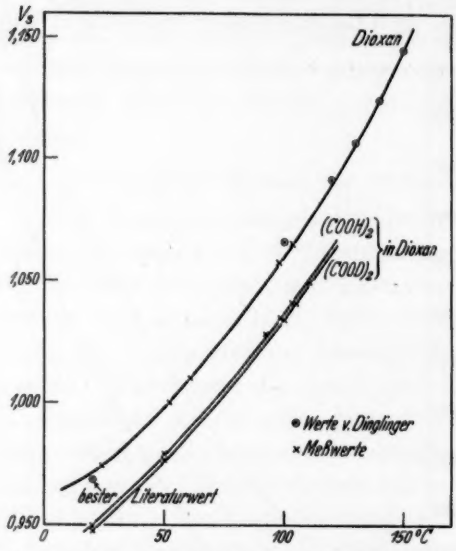

Abb. 3. Ausdehnungskoeffizienten von Dioxan und von $(COOH)_2$ und $(COOD)_2$ in Dioxan.

In ein Mikrobombenrohr wurden einige Kubikzentimeter Dioxan mit D_2O im Verhältnis 10:1 gegeben und etwa 4 Stunden auf der Versuchstemperatur von 120° C gehalten. Nach beendeter Operation wurde die Flüssigkeit mit entwässertem Natriumsulfat versetzt. Bei dem nun kristallwasserhaltig anfallenden Natriumsulfat wurde der Schmelzpunkt des abdestillierten Kristallwassers bestimmt. Es ergab sich ein unscharfer Schmelzpunkt: Beginn des Schmelzens bei $+0{\cdot}5°$, Ende bei $+1{\cdot}5°$ C. Schätzungsweise sind somit schon etwa 15% des schweren Wassers ausgetauscht.

IV. Ergebnisse.

Die Tabellen 1 bis 14 enthalten die Versuchsergebnisse: Die Tabellen 1 bis 10 die Zersetzungen in wässeriger Lösung, und zwar zu jedem Temperaturpunkt das System $(COOH)_2 - H_2O$ und $(COOD)_2 - D_2O$; die Tabellen 11 bis 14 die Zersetzung von $(COOH)_2$ bzw. $(COOD)_2$ in Dioxan.

Am Kopf der Tabelle ist angegeben: Die Konzentration (sie ist bei allen etwa gleich: $^1/_2$ Mol/l) und die Temperatur in ° C und ° abs. In den Spalten steht:

1. Spalte: Zeit t.
2. Spalte: m_0 = Mol Oxalsäure zur Zeit t_0.
3. Spalte: m_t = Mol Oxalsäure zur Zeit t.
4. Spalte: Dissoziationsgrad α_T bei der Temperatur T.
5. Spalte: Zersetzungsgrad in Prozent unter Berücksichtigung von α.
6. Spalte: k, berechnet zwischen t_0 und t.

Am Ende der 6. Spalte der graphisch gemittelte k-Wert.

Bei der graphischen Abtragung des Logarithmus des Zersetzungsgrades gegen die Zeit ergab sich in jedem Fall eindeutig eine Gerade. Die Zahl der (aus unbekannten Gründen) herausfallenden Punkte blieb sehr gering und fast nur auf die schon sehr weitgehend zersetzten Lösungen beschränkt. Eine Ausnahme machen nur, wie schon erwähnt, die Zersetzungen von $(COOD)_2$ in Dioxan, da hier ein Austausch mit den H-Atomen des Dioxans erfolgt.

Für alle Versuche kann man mit folgenden Fehlergrenzen rechnen:

für die Temperatur: $\pm {}^1/_{20}°$ C,

für die Titration: ${}^1/_{100}$ bis ${}^1/_{200}$ cm³ ${}^1/_{20}$ norm. $KMnO_4$-Lösung, also $0{\cdot}25 \cdot 10^{-6}$ bis $0{\cdot}125 \cdot 10^{-6}$ Mole Oxalsäure (in jedem Röhrchen befinden sich etwa $0{\cdot}5 \cdot 10^{-4}$ Mole Oxalsäure),

für die Zeit: ± 10 Sekunden zwischen den einzelnen Versuchen[1]).

Wässerige Lösungen.

Tabelle 1. $[C_2H_2O_4]_0 = 0{\cdot}535$. $T = 405{\cdot}4°$ abs. (132·2° C.)

t	m_0	m_t	α_T	Zers.-Grad %	$k \cdot 10^{-5}$ $t_0 \to t$
0	0·525	0·525	6·9	—	—
3600	0·765	0·724	7·1	5·3	1·53
7200	0·713	0·644	7·3	9·7	1·41
10800	0·851	0·718	7·5	15·6	1·58
21600	0·730	0·515	8·1	29·5	1·62
41400	0·557	0·297	9·1	46·7	1·52
50400	0·612	0·280	9·8	54·3	1·55
59400	0·628	0·254	10·2	59·6	1·53
72000	0·711	0·245	11·8	65·4	1·47
84600	0·722	0·209	11·9	71·0	1·46
97200	0·827	0·213	12·1	74·3	(1·38)
					1·53

[1]) Die Zeit, bis die frisch eingesetzten Versuchsröhrchen Versuchstemperatur annehmen, ist wahrscheinlich größer als 10 Sekunden. Dieser Fehler spielt jedoch nur eine Rolle bei der höchsten Versuchstemperatur, bei der bereits nach 240 Sekunden die erste Probe gezogen werden muß.

Tabelle 2. $[C_2D_2O_4]_0 = 0{\cdot}480$. $T = 405{\cdot}4°$ abs. (132·2° C.)

t	m_0	m_t	α_T	Zers.-Grad %	$k \cdot 10^{-5}$ $t_0 \rightarrow t$
0	0·434	0·434	7·2	—	—
3000	0·571	0·545	7·3	4·5	0·155
6000	0·631	0·565	7·5	10·4	0·184
9000	0·464	0·393	7·7	15·3	0·184
15000	0·598	0·451	8·1	24·6	0·196
21000	0·570	0·381	8·6	33·2	0·193
27000	0·615	0·367	9·0	40·4	0·191
34800	0·610	0·317	9·6	48·1	0·189
42600	0·585	0·264	10·0	54·9	0·188
50400	0·563	0·221	10·8	60·7	0·186
70800	0·580	0·159	12·4	72·6	0·183
81000	0·609	0·145	13·1	76·4	0·178
					0·185

Tabelle 3. $[C_2H_2O_4]_0 = 0{\cdot}539$. $T = 417{\cdot}2°$ abs. (144·0° C.)

t	m_0	m_t	α_T	Zers.-Grad %	$k \cdot 10^{-5}$ $t_0 \rightarrow t$
0	0·528	0·528	5·3	—	—
1260	0·887	0·803	5·5	9·5	(7·90)
2400	0·791	0·681	5·6	13·9	6·24
3600	0·958	0·764	5·8	20·3	6·28
5400	1·316	0·939	6·1	26·6	5·76
7200	0·921	0·596	6·6	35·3	6·05
9000	0·971	0·548	6·8	43·5	6·35
11700	1·163	0·572	7·3	50·8	6·10
14400	1·139	0·479	7·8	58·0	6·03
20700	0·947	0·283	8·8	70·0	5·85
24300	0·979	0·237	9·5	75·8	5·83
30000	0·948	0·189	10·8	79·9	5·34
					5·92

Tabelle 4. $[C_2D_2O_4]_0 = 0{\cdot}493$. $T = 417{\cdot}2°$ abs. (144·0° C.)

t	m_0	m_t	α_T	Zers.-Grad %	$k \cdot 10^{-5}$ $t_0 \rightarrow t$
0	0·437	0·437	5·4	—	—
1230	0·590	0·535	5·7	9·3	7·88
2160	0·611	0·514	5·9	16·0	8·10
3300	0·691	0·537	6·2	22·2	7·55
4860	0·626	0·437	6·4	30·0	7·35
6480	0·708	0·438	6·8	38·2	(5·92)
8100	0·588	0·331	7·1	43·8	7·11
10500	0·724	0·338	7·7	53·2	7·24
12960	0·662	0·260	8·5	60·7	7·20
15300	0·816	0·277	9·2	66·0	7·05
18300	0·707	0·233	9·6	67·2	6·10
21600	0·658	0·170	10·2	74·2	6·27
					7·48

Tabelle 5. $[C_2H_2O_4]_0 = 0{\cdot}535$. $T = 425{\cdot}0°$ abs. (151·8° C.)

t	m_0	m_t	a_T	Zers.-Grad %	$k \cdot 10^{-4}$ $t_0 \rightarrow t$
0	0·525	0·525	4·2	—	—
600	0·675	0·632	4·4	9·9	(1·73)
1200	0·610	0·522	4·5	14·4	1·30
1800	0·839	0·652	4·8	22·3	1·41
2700	0·790	0·544	5·0	31·2	1·38
3600	0·763	0·465	5·3	38·9	1·37
4500	0·853	0·457	5·5	46·4	1·39
5760	0·933	0·425	6·2	54·5	1·37
6900	0·599	0·243	6·5	59·4	1·31
8100	0·635	0·217	7·3	65·7	1·32
9600	0·534	0·154	7·8	71·2	1·30
11100	0·734	0·179	8·5	75·6	1·27
					1·35

Tabelle 6. $[C_2D_2O_4]_0 = 0{\cdot}493$. $T = 425{\cdot}7°$ abs. (152·5° C.)

t	m_0	m_t	a_T	Zers.-Grad %	$k \cdot 10^{-4}$ $t_0 \rightarrow t$
0	0·434	0·434	4·3	—	—
780	0·462	0·410	4·5	11·3	1·54
1200	0·494	0·407	4·7	17·6	1·61
1800	0·508	0·382	4·9	24·8	1·59
3000	0·595	0·356	5·5	40·0	1·70
4200	0·485	0·238	6·1	51·0	1·70
5400	0·516	0·209	6·7	59·5	1·67
7200	0·517	0·156	7·9	69·8	1·66
9000	0·497	0·116	9·0	76·8	1·62
10860	0·526	0·092	10·2	83·6	1·67
12900	0·448	0·062	11·4	86·2	1·54
15000	0·481	0·052	12·0	89·3	1·49
					1·69

Tabelle 7. $[C_2H_2O_4]_0 = 0{\cdot}535$. $T = 436{\cdot}8°$ abs. (163·6° C.)

t	m_0	m_t	a_T	Zers.-Grad %	$k \cdot 10^{-4}$ $t_0 \rightarrow t$
0	0·525	0·525	2·7	—	—
240	0·559	0·508	2·9	9·1	(4·03)
540	0·618	0·490	3·1	20·7	4·27
720	0·705	0·508	3·2	28·0	4·54
1140	0·782	0·463	3·5	40·8	4·60
1560	0·801	0·396	4·0	50·6	4·52
1980	0·796	0·322	4·4	59·6	4·57
2580	0·778	0·251	5·4	67·6	4·37
3240	0·686	0·165	6·2	76·0	4·41
4080	0·752	0·135	7·3	82·2	4·23
4980	0·448	0·060	8·5	86·5	(4·02)
					4·49

Tabelle 8. $[C_2D_2O_4]_0 = 0{\cdot}480$. $T = 436{\cdot}8°$ abs. (163·6° C.)

t	m_0	m_t	α_T	Zers.-Grad %	$k \cdot 10^{-4}$ $t_0 \rightarrow t$
0	0·434	0·434	2·8	—	—
240	0·499	0·450	3·0	9·8	(4·32)
540	0·647	0·494	3·2	23·6	4·98
720	0·561	0·393	3·4	29·9	4·92
1140	0·514	0·287	3·9	44·2	5·11
1560	0·573	0·257	4·4	55·1	5·12
1980	0·498	0·186	5·1	62·5	4·96
2580	0·566	0·154	6·1	72·9	5·06
3240	0·607	0·122	7·3	79·9	4·96
4080	0·609	0·083	8·9	86·4	4·88
4980	0·626	0·062	9·5	90·1	(4·16)
					5·01

Tabelle 9. $[C_2H_2O_4]_0 = 0{\cdot}535$. $T = 446{\cdot}8°$ abs. (173·6° C.)

t	m_0	m_t	α_T	Zers.-Grad %	$k \cdot 10^{-4}$ $t_0 \rightarrow t$
0	0·525	0·525	1·5	—	—
240	0·642	0·478	1·9	25·6	12·3
480	0·788	0·443	2·3	43·7	11·9
720	0·722	0·293	3·1	59·4	12·5
960	0·592	0·198	3·9	68·4	12·1
1200	0·777	0·195	4·6	74·9	11·5
1440	0·560	0·109	5·1	81·0	11·5
1680	0·612	0·093	6·3	84·8	11·2
2040	0·735	0·079	7·6	89·2	10·9
2700	0·678	0·043	8·8	93·5	(7·7)
					11·5

Tabelle 10. $[C_2D_2O_4]_0 = 0{\cdot}480$. $T = 446{\cdot}8°$ abs. (173·6° C.)

t	m_0	m_t	α_T	Zers.-Grad %	$k \cdot 10^{-4}$ $t_0 \rightarrow t$
0	0·434	0·434	1·5	—	—
240	0·527	0·389	2·0	26·2	12·7
480	0·530	0·292	2·6	45·0	12·5
720	0·519	0·192	3·9	62·9	13·8
960	0·512	0·152	4·6	70·0	12·6
1200	0·508	0·105	5·6	79·3	13·1
1440	0·569	0·087	7·1	84·8	13·1
1680	0·606	0·071	7·6	88·2	12·7
2040	0·530	0·046	8·6	91·3	(11·2)
2700	0·540	0·027	9·6	95·0	(8·5)
					13·4

Dioxanlösungen.

Tabelle 11. $[C_2H_2O_4]_0 = 0{\cdot}514$. $T = 393{\cdot}23°$ abs. (120·03° C.)

t	m_0	m_t	Zers.-Grad %	$k \cdot 10^{-5}$ $t_0 \rightarrow t$
0	0·488	0·488	—	—
1200	0·596	0·580	2·6	2·30
2460	0·623	0·581	6·7	2·81
3600	0·637	0·554	13·0	(3·84)
5400	0·646	0·557	13·8	2·74
7200	0·652	0·537	17·8	2·67
9120	0·677	0·534	21·1	2·60
14400	0·703	0·478	32·0	2·68
17100	0·655	0·414	36·8	2·68
20700	0·637	0·367	42·4	2·67
24300	0·625	0·326	47·8	2·67
30000	0·628	0·289	54·0	2·59
				2·63

Tabelle 12. $[C_2D_2O_4]_0 = 0{\cdot}492$. $T = 393{\cdot}23°$ abs. (120·03° C.)

t	m_0	m_t	Zers.-Grad %	$k \cdot 10^{-5}$ $t_0 \rightarrow t$
0	0·466	0·466	—	—
1200	0·736	0·714	3·0	2·59
2460	0·746	0·680	8·9	(3·72)
3600	0·762	0·686	10·0	2·94
5400	0·732	0·655	10·5	(2·05)
7200	0·690	0·572	17·0	2·59
9120	0·881	0·688	21·7	2·68
11700	0·786	0·573	27·1	2·69
14400	0·792	0·537	32·2	2·69
17100	0·789	0·494	37·4	2·74
20700	0·696	0·395	43·2	2·76
24300	0·808	0·412	49·0	2·76
30000	0·787	0·347	56·0	2·73
				2·70

Tabelle 13. $[C_2H_2O_4]_0 = 0{\cdot}514$. $T = 425{\cdot}7°$ abs. (152·5° C.)

t	m_0	m_t	Zers.-Grad %	$k \cdot 10^{-4}$ $t_0 \rightarrow t$
0	0·488	0·488	—	—
300	0·781	0·683	12·5	4·50
600	0·671	0·475	29·2	5·76
900	0·703	0·404	42·6	6·16
1200	0·696	0·332	52·4	6·18
1500	0·813	0·362	55·4	5·38
1800	0·586	0·261	55·6	(4·50)
2220	0·716	0·185	74·3	6·13
2640	0·769	0·141	80·9	6·27
3060	0·696	0·099	85·8	6·38
3660	0·758	0·078	89·8	6·26
4260	0·785	0·053	93·2	6·30
4860	0·680	0·034	95·1	6·21
				6·20

Tabelle 14. $[C_2D_2O_4]_0 = 0{\cdot}492$. $T = 425{\cdot}7°$ abs. (152·5° C.)

t	m_0	m_t	Zers.-Grad %	$k \cdot 10^{-4}$ $t_0 \rightarrow t$
0	0·466	0·466	—	—
300	0·529	0·456	13·7	5·68
600	0·557	0·382	31·4	6·29
900	0·520	0·298	42·7	6·20
1200	0·456	0·217	52·4	6·18
1500	0·557	0·221	60·3	6·16
1800	0·502	0·165	67·2	6·19
2220	0·612	0·149	75·8	6·39
2640	0·543	0·098	82·0	6·52
3060	0·758	0·108	86·7	6·60
3660	0·550	0·053	89·6	6·13
4260	0·556	0·039	92·9	6·22
4860	0·522	0·024	95·4	6·35
				6·22

V. Auswertung der Ergebnisse.

Sämtliche Versuche in wässerigen Lösungen sind in Tabelle 15 zusammengestellt. Sie lassen sich durch die einfache Form der Arrheniusschen Gleichung vorzüglich darstellen:

$$\log k_H = -37{\cdot}570/2{\cdot}3\,RT + 15{\cdot}47,$$
$$\log k_D = -37{\cdot}050/2{\cdot}3\,RT + 15{\cdot}27.$$

Tabelle 15. Wässerige Lösung.

	$T°$	$1/T \cdot 10^2$	k	$\log k$	B
H	405·4	0·2467	$1{\cdot}525 \cdot 10^{-5}$	−4·817	15·462
D	405·4	0·2467	$1{\cdot}82 \cdot 10^{-5}$	−4·740	15·260
H	417·2	0·2397	$5{\cdot}92 \cdot 10^{-5}$	−4·228	15·477
D	417·2	0·2397	$7{\cdot}48 \cdot 10^{-5}$	−4·126	15·307
H	425·0	0·2353	$1{\cdot}33 \cdot 10^{-4}$	−3·876	15·467
D	425·7	0·2349	$1{\cdot}69 \cdot 10^{-4}$	−3·772	15·273
H	436·8	0·2289	$4{\cdot}49 \cdot 10^{-4}$	−3·348	15·473
D	436·8	0·2289	$5{\cdot}01 \cdot 10^{-4}$	−3·301	15·259
H	446·8	0·2238	$11{\cdot}47 \cdot 10^{-4}$	−2·940	15·460
D	446·8	0·2238	$13{\cdot}38 \cdot 10^{-4}$	−2·875	15·270
				Mittel$_H$:	15·47
				Mittel$_D$:	15·25

(A. Dinglinger und E. Schröer hatten in ihrer zweiten Mitteilung gefunden:

$$\log k_H = -36{\cdot}300/2{\cdot}3\,RT + 14{\cdot}7.)$$

Die Zersetzung der schweren Lösung ist um etwa 20% rascher. Der Unterschied von 500 cal ± 150 cal zwischen leichter und schwerer Lösung darf als tatsächlich bestehend betrachtet werden. Der Unter-

schied bei den Aktionskonstanten ist belanglos. Ob ihm überhaupt eine Realität zukommt, ist fraglich.

Für die Zersetzung in Dioxan hat sich für die leichte Oxalsäure ergeben:

$$\log k_{\text{Dioxan}} = -32{\cdot}300/2{\cdot}3\,RT + 13{\cdot}45.$$

Im Gegensatz zu den früheren Versuchen nimmt hier die Aktionskonstante einen wesentlich höheren (besser verständlichen) Wert an. — Die Versuche über die Zersetzung der schweren Oxalsäure in Dioxan erfüllten insofern nicht ganz die in diese gesetzten Hoffnungen, als, wie schon erwähnt, Austauschvorgänge zugleich ablaufen. Durch eine Extrapolation auf $t=0$ gewinnt man jedoch den Eindruck, daß $(COOD)_2$ in leichtem Dioxan sich um etwa 20% rascher zersetzt als $(COOH)_2$. Es besteht also etwa der gleiche Geschwindigkeitsunterschied wie zwischen den Systemen $(COOH)_2 - H_2O$ und $(COOD)_2 - D_2O$.

Vergleicht man zunächst den Zerfall der leichten Oxalsäure in den zwei Lösungsmitteln Wasser und Dioxan, so stellt man für die Dioxanlösung die kleinere Aktivierungswärme und einen geringeren Wert für die Aktionskonstante fest. Da Dioxan gegenüber Oxalsäure ein indifferentes Lösungsmittel (im Gegensatz zu Wasser) sein dürfte, so hat man hier den „reinen" Zerfall der Oxalsäure vor sich. — Im Oxalsäuredihydrat bestehen, wie man aus der Analyse der Röntgenspektren weiß [1]), Wasserstoff-„Brücken"-Bindungen zwischen den Sauerstoffatomen der *COO*-Radikale und denen der Kristallwassermolekeln. Auch für die wässerige Lösung ist eine festere Bindung des Lösungsmittels anzunehmen. Dadurch wird die Aktivierungsenergie erhöht (etwa um die Solvatationswärme des Dihydrats: $= 6{\cdot}59$ kcal [2]) — gegen $\Delta q = 5{\cdot}27$). Andererseits wird die Wahrscheinlichkeit des Zerfalls begünstigt (größere Aktionskonstante), sei es, daß die Energie leichter in die zu spaltende Bindung einfließen kann, sei es, daß die Zahl der für die Aktivierung zur Verfügung stehenden Freiheitsgrade eine höhere ist als im Fall der Dioxanlösung [3]). Die letzterwähnte Deutungsmöglichkeit wurde von E. A. Moelwyn-Hughes [4]) bevorzugt. Da man bei einer Reaktion in Lösung immer k_∞ mißt, so kann man eine Berechnung der Anzahl der günstigen

[1]) J. M. Robertson und I. Woodward, J. chem. Soc. London **1936**, 1817. [2]) G. Becker und A. Roth, Z. Elektrochem. **40** (1934) 841, gemessen bei Zimmertemperatur. [3]) Vgl. H.-J. Schumacher, Chemische Gasreaktionen. 1939. S. 46ff. [4]) E. A. Moelwyn-Hughes, The Kinetics of Reactions in Solution. Oxford 1933. S. 163.

Freiheitsgrade nicht vornehmen. Man kann hier nur angeben, daß es etwa um drei bis vier mehr sein müßten als in der Dioxanlösung.

Für das Verständnis des Geschwindigkeitsunterschiedes, der für den Zerfall von leichter bzw. schwerer Oxalsäure besteht, waren auf Grund der früheren Versuche drei Möglichkeiten erwogen worden:

1. Änderung der Bindungsfestigkeit in der Oxalsäuremolekel durch Ersatz der *H*-Atome durch *D*-Atome, und zwar eine leichte Bindungslockerung.

2. Herabminderung der Aktivierungsenergie durch die verschiedenen Beiträge der Nullpunktsenergie (*H* trägt im allgemeinen mehr bei als *D*).

3. Unterschiede zwischen den „Wasserstoff"- und den „Deuterio"-Bindungen.

Stellen wir nun die jetzt gewonnenen Ergebnisse (die in bezug auf das System $(COOD)_2 - D_2O$ definitiv sind) über den Zerfall der leichten und der schweren Oxalsäure gegenüber, so kann zunächst aus dem Umstand, daß $(COOD)_2$ in Dioxan ebenso wie in D_2O um etwa 20% rascher zerfällt, geschlossen werden, daß die Kräfte zwischen Oxalsäure und Lösungsmittel für *H*- und *D*-Verbindung gleich sind und hierin kein Unterschied der Geschwindigkeiten begründet liegt. Diese Aussage wird zunächst noch mit etwas Vorbehalt gemacht, da der Geschwindigkeitsunterschied extrapoliert ist. Dann bleiben in der Diskussion um den Geschwindigkeitsunterschied nur noch die beiden Deutungen 1 und 2. Es ist nicht unwahrscheinlich, daß beide dort erwähnten Umstände zusammen am Geschwindigkeitsunterschied beteiligt sind.

Berlin, Physikal.-Chem. Institut der Universität,
im Dezember 1939.

Über hochmolekulare, anorganische Verbindungen vom Typus der Heteropolysäuren (Phosphorwolframsäure und Metawolframsäure), ihre Struktur, Eigenschaften und Bildungsweise.

Von

Gerhart Jander.

(Mit 4 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 5. 7. 40.)

Verschiedene Serien von Molekulargewichtsbestimmungen mit Alkalimetawolframaten $Na_6[H_2O_4(W_3O_9)_4 \cdot aq]$ lassen die Abhängigkeit des Molekularzustandes von der $[H^+]$, der Konzentration an Wolframat und dem Alter der wässerigen Lösung erkennen. Mit abnehmender $[H^+]$ und zunehmender Verdünnung werden die Alkalimetawolframate, die typische Heteropolyverbindungen sind, gespalten, und in je zwei Alkalihexawolframat-

$$[H_2O_4(W_3O_9)_4 \cdot aq]^{6-} + 8\,H_2O \rightleftarrows 2\,[(HO)_3(W_3O_9)_2 \cdot aq]^{3-} + 6\,H_2O$$

(Metawolframatanion)

$$\rightleftarrows 2\,[H_3W_6O_{21} \cdot aq]^{3-} + 6\,H_2O \quad \rightleftarrows 4\,H^+ + 2\,[HW_6O_{21} \cdot aq]^{5-} + 6\,H_2O$$

(Parawolframatanion)

$$\rightleftarrows 18\,H^+ + 12\,(WO_4 \cdot aq)^{2-}$$

bzw. Alkaliparawolframatmoleküle $Na_5[HW_6O_{21} \cdot aq]$ übergeführt und schließlich weiter reversibel in monomolekulardisperse, normale Alkaliwolframate $Na_2WO_4 \cdot aq$, die im alkalischen Gebiet beständig sind.

Diese Befunde ermöglichen nunmehr unter Berücksichtigung der Ergebnisse von Strukturbestimmungen an festen, kristallisierten Heteropolysäuren und unter Berücksichtigung der Ergebnisse zahlreicher Untersuchungen über das chemische Verhalten in Wasser gelöster Heteropolyverbindungen eine befriedigende und einheitlich erscheinende Gesamtansicht dieser bemerkenswerten Klasse hochmolekularer, anorganischer Verbindungen, und zwar speziell der 1-Metalloid-12-Metallsäurereihe zu geben und ihre engen Beziehungen zu den Isopolysäuren darzulegen.

1. Vorbemerkungen und Allgemeines über die Heteropolyverbindungen.

Im Jahre 1934 erschien aus dem Institut von W. L. Bragg in Manchester eine Abhandlung, welche sich mit der Struktur der kristallisierten, über Phosphorpentoxyd bei Zimmertemperatur getrockneten 1-Phosphor-12-Wolframsäure, der früher allgemein Phosphorwolframsäure genannten Substanz, befaßt. Die röntgenographischen Aufnahmen dieser Verbindung sind von J. F. Keggin[1]) vor-

[1]) J. F. Keggin, Proc. Roy. Soc. London (A) **144** (1934) 75.

genommen und gemeinsam mit BRAGG und ILLINGWORTH diskutiert[1]) und gedeutet worden. In der Folgezeit wurden dann sowohl im BRAGGschen Institut als auch an anderer Stelle[2]) weitere röntgenographische Untersuchungen an ähnlichen „Heteropolysäuren" vorgenommen. Sie alle haben erneut die Aufmerksamkeit zahlreicher Chemiker und Kristallographen auf diese merkwürdige Klasse hochmolekularer anorganischer Verbindungen gelenkt, die man — wie eben erwähnt — unter der Bezeichnung „Heteropolysäuren" bzw. „Heteropolyverbindungen" zusammenfaßt, und welche im Laufe der letzten Jahrzehnte schon mehrfach im Vordergrund des Interesses der Forscher auf dem Gebiete der anorganischen Chemie gestanden haben. Viele namhafte Anorganiker stellten über sie zahlreiche Untersuchungen an und äußerten mancherlei Annahmen über ihre Zusammensetzung, ihre Bildungsweise, ihren Aufbau und ihre Struktur: MARIGNAC[3]), FRIEDHEIM[3]), KEHRMANN[3]), GIBBS[3]), MIOLATI[3]), COPAUX[3]), ROSENHEIM[3]), PFEIFFER[4]), PAULING[5]) u. a. Von dieser viel beachteten Klasse hochmolekularer Verbindungen sind nun die 1-Phosphor-12-Wolframsäure, die 1-Phosphor-12-Molybdänsäure, die Metawolframsäure und viele andere mehr sowie deren zahlreiche Salze typische Vertreter.

Zunächst sei das Augenmerk auf die Frage gerichtet, was denn eigentlich die „Heteropolyverbindungen" sind und was an dieser Stoffklasse anorganischer Verbindungen so besonders merkwürdig und eigenartig ist.

Wenn man in den wässerigen Auflösungen der gut löslichen, normalen, hydrolysierenden Alkalisalze der Wolframsäure, der Molybdänsäure und der Vanadinsäure (also in Lösungen von $Alk_2WO_4 \cdot$ aq, $Alk_2MoO_4 \cdot$ aq oder $Alk_3VO_4 \cdot$ aq) durch Zugabe von stärkeren Säuren, wie Salpetersäure, Perchlorsäure, Salzsäure und andere, die $[H^+]$ erhöht und somit die Hydrolyse verstärkt, dann fallen die unlöslichen, äußerlich amorph erscheinenden Niederschläge von Wolframsäure-

---

[1]) Briefwechsel mit den genannten Herren der „Physical Laboratories, The University, Manchester" 1934/35. [2]) R. SIGNER und H. GROSS, Helv. chim. Acta **17** (1934) 1076. J. W. ILLINGWORTH und J. F. KEGGIN, J. chem. Soc. London **1935**, 575. J. A. SANTOS, Proc. Roy. Soc. London (A) **150** (1935) 309. O. KRAUS, Z. Kristallogr. **91** (1935) 402; **93** (1936) 379. [3]) A. ROSENHEIM, „Heteropolysäuren" in R. ABEGG-FR. AUERBACH, Handbuch der anorganischen Chemie, Bd. IV, Abt. I. Hälfte 2, 1921. S. 977ff. [4]) P. PFEIFFER, Z. anorg. allg. Chem. **105** (1918) 26. [5]) L. PAULING, J. Amer. chem. Soc. **51** (1929) 2868.

hydrat, Molybdänsäurehydrat oder Vanadinsäure aus, die in ihrem ganzen Verhalten gewisse Ähnlichkeiten mit den Antimonsäure-, Zinnsäure- oder Kieselsäurefällungen haben. Wenn aber in den Lösungen der Alkalisalze der genannten Metallsäuren kleine Mengen löslicher Arsenate, Phosphate, Borate oder von Salzen ähnlicher mittelstarker bis schwacher Metalloidsäuren zugegen sind, so fallen beim Ansäuern keine Niederschläge von Wolframsäurehydrat, Molybdänsäurehydrat oder von Vanadinsäure aus. Die wässerigen Lösungen bleiben klar! Aus ihnen lassen sich nun je nach den gewählten Komponenten beim Einengen bzw. Eindunsten, durch Zugabe geeigneter Kationen oder durch andere Versuchsbedingungen eine große Zahl gut kristallisierender „Heteropolyverbindungen" erhalten. Sie sind dadurch charakterisiert, daß in ihnen eine geringe Menge sauerstoffhaltiger Metalloidsäure und eine meist ungleich größere Menge ebenfalls sauerstoffhaltiger Metallsäure zu einem komplexen Säureanion vereinigt vorliegen. Sie sind weiter dadurch charakterisiert, daß sie nur im mehr oder weniger stark sauren Bereich sich bilden und beständig sind, im alkalischen Gebiet jedoch in ihre Einzelbestandteile aufgespalten werden.

Die hochmolekularen Verbindungen, die man so erhalten kann, sind Salze von verschiedenen Reihen von Heteropolysäuren, von denen in der nachstehenden tabellarischen Übersicht einige wesentliche zusammengestellt sind.

Zu den Heteropolysäuren der 12-Reihe gehört — gewissermaßen als Außenseiter — die Metawolframsäure. Sie enthält zwar keine Metalloidsäure, ihr ganzes physikalisches und chemisches Verhalten aber stellt sie und ihre Salze eindeutig in die Reihen von Heteropolyverbindungen überhaupt und speziell in die Gruppe IV.

1. Bemerkenswert an ihnen ist nun das Verhältnis von Metalloidsäure zu Metallsäure. Sechs, neun oder gar zwölf Moleküle Wolframsäure oder Molybdänsäure sind mit nur einem Molekül Tellursäure, Arsensäure, Phosphorsäure, Kieselsäure usw. zu Komplexverbindungen zusammengetreten.

2. Auffallend an vielen Heteropolysäuren ist die ungewöhnlich hohe Basizität, die aus der dritten Vertikalreihe zu ersehen ist. Klassen anorganischer Säuren mit derartig hochbasischen Salzen gehören zu den Seltenheiten.

3. Manche von den freien Heteropolysäuren zeigen eine unerwartet starke Löslichkeit nicht nur in Wasser, sondern auch in

Tabellarische Übersicht
über einige Typen von Heteropolyverbindungen.

Gruppe	Zusammensetzung und Bezeichnung der „Heteropolysäure“ (1-Metalloid-x-Metallsäure)	Beobachtete Basizität
I	1-Phosphor-3-Wolframsäure	6
	1-Arsen-3-Molybdänsäure	1 (bis 3)
II	1-Perjod-6-Wolframsäure	5
	1-Perjod-6-Molybdänsäure	5
	1-Tellur-6-Wolframsäure	5 bis 6
	1-Tellur-6-Molybdänsäure	5 bis 6
III	1-Arsen-9-Wolframsäure („Luteoarsenwolframsäure“)	6 (auch höher)
	1-Arsen-9-Molybdänsäure („Luteoarsenmolybdänsäure“)	6 (auch höher)
	1-Phosphor-9-Wolframsäure („Luteophosphorwolframsäure“)	6 (auch höher)
	1-Phosphor-9-Molybdänsäure („Luteophosphormolybdänsäure“)	6 (auch höher)
IV	1-Arsen-12-Wolframsäure	3
	1-Arsen-12-Molybdänsäure	3
	1-Phosphor-12-Wolframsäure	3 (auch 7)
	1-Phosphor-12-Molybdänsäure	3 (auch 7)
	1-Silico-12-Wolframsäure	4 (auch 8)
	1-Silico-12-Molybdänsäure	3, 4 (auch 8)
	1-Bor-12-Wolframsäure	5 (auch 6, 9)
	Metawolframsäure	6 (auch höher)

Alkoholen und in einigen anderen sauerstoffhaltigen organischen Lösungsmitteln. Dieses Verhalten ist angesichts der Unlöslichkeit von Molybdänsäure-, Wolframsäure- und Vanadinsäurehydrat in den genannten Lösungsmitteln erstaunlich.

4. Ganz besonders eigenartig sind Ätheranlagerungsverbindungen, die besonders von einigen freien Heteropolysäuren der Reihe mit dem Verhältnis von Metalloidsäure zu Metallsäure wie 1:12 oder auch 1:9 gebildet werden. Nach Versetzen z. B. einer gemischten Auflösung von reichlich Alkaliwolframat und wenig Alkaliphosphat mit Salzsäure (oder Schwefelsäure) und nach kräftigem Durchschütteln dieser Mischung mit Äther scheidet sich die Ätheranlagerungsverbindung der 1-Phosphor-12-Wolframsäure als dickes, schweres Öl ab, darüber lagert eine saure, wässerige Salzlösung und als dritte Schicht der

überschüssige Äther. Dieses Verhalten benutzte DRECHSEL[1]) für sein elegantes Verfahren zur Herstellung vieler freier Heteropolysäuren und anschließend ihrer Salze.

5. Interessant ist weiter, daß die meisten Heteropolyverbindungen trotz ihres verhältnismäßig recht hohen Molekulargewichtes ausgezeichnet kristallisieren; sie fallen bei der präparativen Darstellung nicht wie viele andere anorganische oder organische hochmolekulare Stoffe als amorphe oder gallertartige Niederschläge an.

6. Früher erschienen weitgehende Isomorphien bei den Heteropolysäuren und ihren Salzen auffallend. Daß die freie 1-Phosphor-12-Wolframsäure mit der 1-Phosphor-12-Molybdänsäure isomorph ist, steht in Einklang mit den älteren Vorstellungen über die Ursachen der Isomorphie. Erstaunlich aber war die Feststellung[2]), daß — trotz der verschiedenen Wertigkeiten der die Metalloidsäure bildenden Atome — mit ihnen auch die 1-Kiesel-12-Molybdänsäure, die 1-Bor-12-Wolframsäure und die Metawolframsäure isomorph sind. Ebenso ist das Kaliumsalz der Metawolframsäure mit dem der 1-Bor-12-Wolframsäure und der 1-Kiesel-12-Wolframsäure isomorph[3]), ferner auch das Lithium-, Calcium- und Bariumsalz der 1-Kiesel-12-Wolframsäure sowie mit diesen die freie 1-Kiesel-12-Wolframsäure selbst[4]). Die geschilderten Isomorphieerscheinungen bieten heute allerdings bei weitem nicht mehr im gleichen Maße etwas Besonderes.

2. Die Ergebnisse der röntgenographischen Aufnahmen von Heteropolysäuren.

Wie schon eingangs erwähnt wurde, ist besonders genau die bei Zimmertemperatur über Phosphorpentoxyd getrocknete 1-Phosphor-12-Wolframsäure untersucht worden. In diesem Zustande hat sie die analytische Zusammensetzung

$$P_2O_5 \cdot 24\ WO_3 \cdot 13\ H_2O.$$

Die Anordnung der komplexen Heteropolysäurenanionen der 12-Reihe ist durch die folgenden drei Abbildungen[5]) veranschaulicht. Abb. 1 gibt die Anordnung der 12 Wolframatome auf den Kantenmitten

---

[1]) E. DRECHSEL, Ber. dtsch. chem. Ges. **20** (1887) 1454. [2]) A. ROSENHEIM und J. JAENICKE, Z. anorg. allg. Chem. **77** (1912) 239; **101** (1917) 235. [3]) H. COPAUX, C. R. Acad. Sci. Paris **148** (1909) 633. [4]) J. C. MARIGNAC, Ann. Chim. Physique (3) **69** (1863) 38; **29** (1906) 77. [5]) Die Abb. 1 und 3 sind der Abhandlung von R. SIGNER und H. GROSS (Helv. chim. Acta **17** (1934) 1077) entnommen.

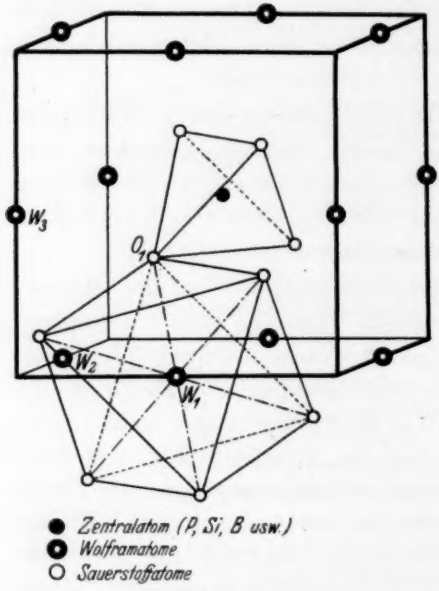

Abb. 1. Anordnung der Wolframatome in den 12-Heteropolysäuren.

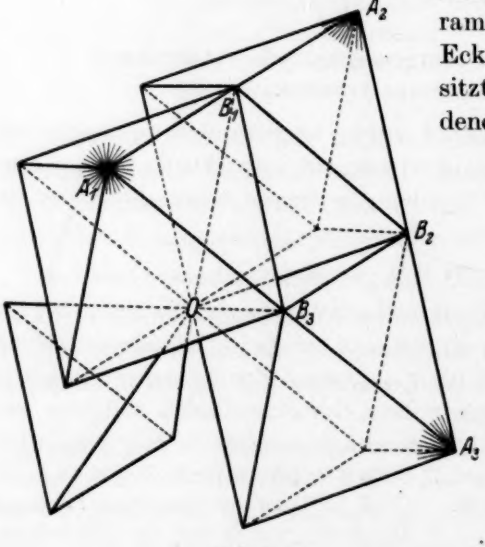

Abb. 2.

eines Würfels um das im Raumzentrum befindliche Phosphoratom an und läßt gleichzeitig die tetraedrische Anordnung der 4 Sauerstoffatome des PO_4^{3-}-Restes um den Phosphor sowie die oktaedrische von 6 Sauerstoffatomen um ein herausgegriffenes Wolframatom W_1 erkennen.

Abb. 2 gibt nur ein Viertel des gesamten komplexen Anions wieder, zeigt aber vollständiger die Beanspruchung der sechs oktaedrisch um die Wolframatome gelagerten Sauerstoffe. Die durch die 4 Sauerstoffatome besetzten Ecken des Tetraeders um den Phosphor sind gleichzeitig gemeinsame Ecken (O) von drei Oktaedern, in deren Schwerpunkt jedesmal ein Wolframatom und in deren sechs Ecken je ein Sauerstoffatom sitzt. Die drei Oktaeder, von denen jedes für sich allein betrachtet ein WO_6-Oktaeder ist, haben aber drei gemeinsame Kanten OB_1, OB_2 und OB_3 und jeweils nur ein einziges, nicht mehrfach beanspruchtes Ecksauerstoffatom, nämlich A_1, A_2 und A_3. Ihre Lage ist durch eine geringe Schraffierung hervorgehoben.

Abb. 3 zeigt, wie vier solcher eben beschriebenen Trikonfigurationen zum

Gesamtkomplex des Anions der 1-Phosphor-12-Wolframsäure vereinigt sind und wie sie den Phosphatrest schalenförmig umgeben. Die Berührung von Trikonfiguration zu Trikonfiguration erfolgt hierbei nur durch Ecken, Kantenberührung der WO_6-Oktaeder ist nur innerhalb einer jeden Trikonfiguration vorhanden.

So ergibt sich ein komplexes Heteropolysäureanion, das sich am besten durch folgende Formulierung wiedergeben läßt

$[PO_4(W_3O_9)_4 \cdot aq]^{3-}$.

Das komplexe Anion ist ein recht sperriges Gebilde, in dem noch viel Raum für Wassermoleküle (aq) vorhanden ist. Ein bestimmtes Minimum an Wassermolekülen ist zur Aufrechterhaltung der Stabilität des Komplexes sogar unbedingt notwendig.

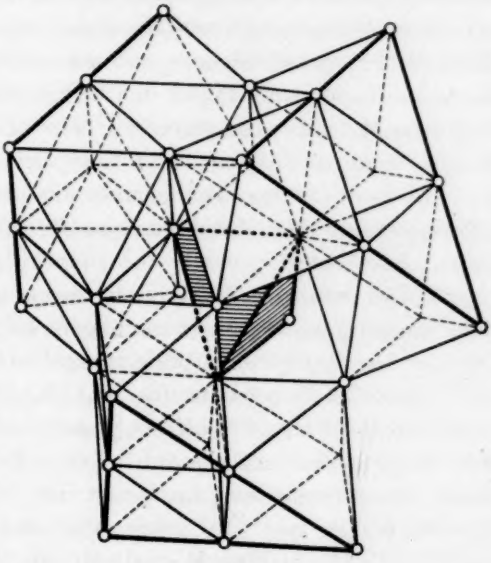

Abb. 3.

Ganz entsprechende Röntgenbilder sind nun auch für andere Heteropolysäuren vom Typus der 1-Metalloid-12-Metallsäuren und für die Metawolframsäure erhalten worden. Aus ihnen mußten analoge Strukturen gefolgert werden, für die 1-Kiesel-12-Wolframsäure z. B.

$$[SiO_4(W_3O_9)_4 \cdot aq]^{4-}$$

und für die Metawolframsäure

$$[H_2O_4(W_3O_9)_4 \cdot aq]^{6-}.$$

3. Die chemischen Eigenschaften der Heteropolysäuren in Beziehung zu den Strukturbildern.

1. Die Metalloidsäuren mit dem Säurerest $(AsO_4)^{3-}$, $(PO_4)^{3-}$, $(SiO_4)^{4-}$ usw. oder unter bestimmten Versuchsbedingungen auch die Gruppierung $[(H_2)O_4]^{6-}$ geben ihrer Anordnung und der räumlichen Verhältnisse wegen die Möglichkeit zur Ausbildung der beschriebenen

stabilen Gesamtkonfiguration und bewirken dadurch, daß die beim Ansäuern der Alkaliwolframat- oder Alkalimolybdatlösungen in Freiheit gesetzten Wolframsäuren oder Molybdänsäuren durch Kondensationsreaktionen nicht noch weiter, zu noch höhermolekularen Gebilden zusammentreten und schließlich ausfallen, wie es bei Abwesenheit der Metalloidsäuren der Fall sein würde.

2. Die weitgehende Gleichartigkeit im chemischen Verhalten der Heteropolysäuren, z. B. Löslichkeiten in Wasser und Alkohol, Bildung der Äther-Anlagerungsverbindungen usw., und der geringe spezifische Einfluß der Metalloidsäure auf die chemischen Eigenschaften der Komplexsäuren vom Typus der 1-Phosphor-12-Wolframsäure ergibt sich zwanglos aus dem starken Überwiegen der Wolframsäure- oder Molybdänsäureanteile in dem komplexen Gebilde, aus ihrer stets gleichbleibenden Anordnung und aus der praktisch vollständigen „Einkapselung" der Metalloidsäure (Borsäure, Kieselsäure, Phosphorsäure, Arsensäure).

3. Die von den Heteropolysäuren gebildeten Salztypen, also ihre Basizitäten, stimmen im allgemeinen mit denjenigen überein, die sich aus den Strukturbildern ergeben. Das bekannteste Salz der 1-Phosphor-12-Molybdänsäure $H_3[PO_4(Mo_3O_9)_4 \cdot aq]$ ist das Ammoniumsalz $(NH_4)_3[PO_4(Mo_3O_9)_4 \cdot aq]$, mit dem jeder Chemiker von der qualitativen und quantitativen Bestimmung der Phosphorsäure her vertraut ist. Auch von der 1-Phosphor-12-Wolframsäure $H_3[PO_4(W_3O_9)_4 \cdot aq]$ wird gelegentlich das schwerlösliche Kaliumsalz $K_3[PO_4(W_3O_9)_4 \cdot aq]$ zum qualitativen Nachweis des Kaliums benutzt. Von der Metawolframsäure $H_6[H_2O_4(W_3O_9)_4 \cdot aq]$ läßt sich verhältnismäßig leicht das Natriumsalz $Na_6[H_2O_4(W_3O_9)_3 \cdot aq]$ darstellen. Die vierbasischen Alkalisalze der 1-Kiesel-12-Wolframsäure $H_4[SiO_4(W_3O_9)_4 \cdot aq]$ zeichnen sich durch gutes Kristallisationsvermögen aus und haben vom $Na_4[SiO_4(W_3O_9)_4 \cdot aq]$ zum $Cs_4[SiO_4(W_3O_9)_4 \cdot aq]$ abnehmende Löslichkeit.

Gelegentlich allerdings sind auch höherbasische Salze des Silbers, des Quecksilbers (I) und des Guanidiniums bei den Heteropolysäuren gefunden worden. Es wurde jedoch schon darauf hingewiesen, daß zur Aufrechterhaltung der Stabilität des sperrigen Gebildes eine gewisse Anzahl von Wassermolekülen unbedingt notwendig ist. Von den Wassermolekülen *HOH* könnte nun dieser oder jener Wasserstoff unter dem Einfluß der großen Zahl von Wolframsäureresten die Eigenschaften eines Säurewasserstoffes annehmen und daher durch

Metalle ersetzbar werden. Die Existenz einiger weniger höherbasischer Salze braucht also nicht in Widerspruch zu den Strukturbildern zu stehen.

4. Auch die erwähnten Isomorphien zahlreicher Heteropolyverbindungen der 1-Metalloid-12-Metallsäurereihe untereinander stehen durchaus im Einklang mit den Strukturbildern. Neben dem überwiegenden Einfluß, den die stets gleichbleibenden Anordnungen der vier W_3O_9-Gruppen bzw. der vier Mo_3O_9-Gruppen zueinander auf den Bau des Komplexes und damit auf die Form und Gestalt der Kristalle ausüben müssen, können die geringen Mengen Metalloidsäure nur in untergeordneter Weise von Bedeutung sein.

Im großen ganzen steht also das chemische Verhalten dieser hochmolekularen anorganischen Verbindungen in Übereinstimmung mit dem, was man nach dem Strukturbild erwartet.

5. Eine in diesem Zusammenhang außerordentlich wichtige Frage ist die nach dem Molekulargewicht der Heteropolyverbindungen in wässeriger Lösung. Man muß erwarten, daß die in gewissen Bereichen der $[H^+]$ recht stark komplex erscheinenden Heteropolysäuren vom Typus der 1-Phosphor-12-Wolframsäure $H_3[PO_4(W_3O_9)_4 \cdot aq]$ oder der Metawolframsäure $H_6[(H_2O_4(W_3O_9)_4 \cdot aq]$ in wässeriger Lösung ein Molekulargewicht von etwas weniger als 3000 zeigen, also ein Molekulargewicht, welches erkennen läßt, daß die 12 Wolframsäuren zu einem einheitlichen Komplex fest zusammengeschlossen sind. Man[1]) hat aber in wässerigen Lösungen der $[H^+]$ und bei Versuchsbedingungen, unter denen die Heteropolyverbindungen vorliegen sollten, merkwürdigerweise bisher immer nur Molekulargewichte feststellen können, welche etwa halb so groß sind, wie man erwartete, und Komplexe anzeigen, die nur 6 Wolframsäuren zu einer Einheit vereinigt anzeigen. Diese Befunde schienen in einem krassen Gegensatz zu den bisher gegebenen Darlegungen über die Molekulargröße von Heteropolyverbindungen der 1-Metalloid-12-Metallsäurereihe zu stehen. Das Gesamtbild, das man sich von dem Verhalten der Heteropolyverbindungen machen konnte, war nicht befriedigend und an dieser wichtigen Stelle widerspruchsvoll[2]). Wie aber aus den weiteren Ausführungen hervorgehen wird, konnten durch neuere Untersuchungen die eben aufgezeigten, scheinbaren Widersprüche über-

[1]) G. Jander und K. F. Jahr, Kolloid-Beih. 41 (1935) 297ff. [2]) Vgl. z. B. H. J. Emeleus und J. S. Anderson, Ergebnisse und Probleme der modernen anorganischen Chemie. Berlin: Springer 1940. S. 163ff.

brückt werden, so daß nunmehr kein Gegensatz mehr besteht in der Auffassung derer, welche die Heteropolyverbindungen im festen Zustande untersuchten, und derer, welche sich mit ihren wässerigen Lösungen befaßten.

Die Untersuchungen, welche sich mit dem Molekularstand der komplexen Polysäuren in wässeriger Lösung beschäftigen, geben gleichzeitig einen tiefen Einblick in die Teilvorgänge bei der Bildung und Entstehung von Iso- und Heteropolyverbindungen, so daß auf sie im nächsten Abschnitt näher eingegangen werden muß.

4. Der Mechanismus der Bildung von Isopoly- und Heteropoly-Wolframsäuren aus der Monowolframsäure sowie das Molekulargewicht derselben in wässeriger Lösung.

Wenn man zu wässerigen Lösungen der normalen Alkaliwolframate ($Alk_2WO_4 \cdot aq$) Salzsäure, Perchlorsäure, Salpetersäure oder Schwefelsäure hinzusetzt, so fällt, wie schon eingangs betont, nach Zugabe einer gewissen Menge derselben „Wolframsäurehydrat" aus. Vorher jedoch laufen mehrere Reaktionen unter Bildung löslicher Hydrolyseprodukte ab, die sich durch folgende Formulierungen wiedergeben lassen:

$$6\,(WO_4 \cdot aq)^{2-} + 6\,H^+ \rightleftarrows 6\,(HWO_4 \cdot aq)^-. \qquad (1a)$$

$$6\,(HWO_4 \cdot aq)^- + H^+ \rightleftarrows (HW_6O_{21} \cdot aq)^{5-} + 3\,H_2O. \qquad (1b)$$

$$(HW_6O_{21} \cdot aq)^{5-} + 2\,H^+ \rightleftarrows (H_3W_6O_{21} \cdot aq)^{3-}. \qquad (2)$$

Aus den Anionen der Monowolframsäure, von der sich die zahlreichen bekannten, normalen Wolframate ($Me^{I}_2WO_4 \cdot aq$) ableiten, bilden sich gemäß (1a) und (1b) die Anionen einer Hexawolframsäure. Zu dem Anion $(HW_6O_{21} \cdot aq)^{5-}$ gehören die ebenfalls sehr zahlreichen, gut untersuchten „Parawolframate" der chemischen Literatur, die zum Teil wie z. B. die Alkaliparawolframate $Alk_5[HW_6O_{21} \cdot aq]$ ganz gut löslich sind. Die Hexa- oder Parawolframsäure ist über einen weiten Bereich der $[H^+]$ ein beständiger Isopolysäurenkomplex, eine fest zusammengeschlossene Einheit — wie die Ferrocyanwasserstoffsäure — mit charakteristischen Reaktionen. Bei weiterer Steigerung der $[H^+]$ entstehen aus den Anionen der Parawolframate $(HW_6O_{21} \cdot aq)^{5-}$ unter Beibehaltung der Molekulargröße die saureren Anionen $(H_3W_6O_{21} \cdot aq)^{3-}$. Diese saureren Hexawolframsäureanionen sind offenbar die Bausteine für die Metawolframate und Heteropolywolframate und eine Vorstufe auf dem Wege zu ihrer Bildung. Aus Lösungen der gleichen $[H^+]$, in denen die $(H_3W_6O_{21} \cdot aq)^{5-}$-Anionen

vorliegen, lassen sich bei geeigneten Versuchsbedingungen die Metawolframate oder die Heteropolywolframate präparativ darstellen. Erhöht man aber durch Zusatz von z. B. Salzsäure die $[H^+]$ der Alkaliwolframatlösungen über $10^{-1.5}$ hinaus, dann liegen instabile Lösungssysteme vor, aus denen je nach der Wolframat- und Wasserstoffionenkonzentration mehr oder weniger schnell über kolloide Verteilungszustände hinweg Wolframsäurehydrat ausfällt.

Dieser vollständig reversible Reaktionsablauf ist durch eine Vielheit von Untersuchungsmethoden festgestellt[1]) worden und kann als absolut gesichert gelten:

1. Die Salztypen, welche sich beim Einengen oder Fällen von Lösungen bestimmter $[H^+]$ erhalten lassen, sind allgemein exakt und besonders genau analytisch auf das Verhältnis von Basenoxyd zu Säureoxyd hin untersucht worden.

2. Durch Aufnahme des Kurvenverlaufes bei potentiometrischen, konduktometrischen und thermometrischen Titrationen wässeriger Alkaliwolframatlösungen mittels Säure konnte die Anzahl von Wasserstoffionen ermittelt werden, die für die eben gegebenen Umwandlungs- und Aggregationsreaktionen jeweils von besonderer Bedeutung ist.

3. Durch Aufnahme der Absorptionsspektren von Alkaliwolframatlösungen definierter $[H^+]$ im sichtbaren und ultravioletten Gebiete, also durch Feststellung der Farbe im weiteren Sinne des Wortes, ließen sich die Aggregationsvorgänge in Abhängigkeit von der $[H^+]$ ebenfalls aufzeigen.

4. Das Molekulargewicht bzw. der Molekularzustand der Anionen und Polysäuren in den Wolframatlösungen ließ sich direkt feststellen, und zwar durch Ermittlung ihres Diffusionsvermögens in Abhängigkeit von der $[H^+]$. Der Diffusionskoeffizient D, ein Maß für das Diffusionsvermögen, ist durch die Beziehung

$$-dS = D \cdot q \cdot \frac{dc}{dx} \cdot dt$$

als die Substanzmenge dS definiert, welche bei dem Konzentrationsgefälle $dc/dx = 1$ in der Zeiteinheit (t, gemessen in Tagen) durch die Einheit des Querschnittes ($q = 1$ cm^2) vom Diffusionszylinder hindurchwandert. Die Molekulargewichte M_1 und M_2 zweier gelöster

[1]) G. Jander, D. Mojert und Th. Aden, Z. anorg. allg. Chem. **180** (1929) 129. K. F. Jahr und H. Witzmann, Z. anorg. allg. Chem. **208** (1932) 145. G. Jander und H. Banthien, Z. anorg. allg. Chem. **225** (1935) 162. G. Jander und K. F. Jahr, Kolloid-Beih. **41** (1934) 18 bis 27, 305 bis 324.

Stoffe sind nun mit ihren zugehörigen Diffusionskoeffizienten D_1 und D_2 durch die seit langem bekannte Beziehung[1]) verknüpft:

$$D_1 \cdot \sqrt{M_1} = D_2 \cdot \sqrt{M_2} = \text{const} \qquad \frac{M_1}{M_2} = \frac{D_2^2}{D_1^2}.$$

Die Molekulargewichte verhalten sich also umgekehrt wie die Quadrate ihrer Diffusionskoeffizienten. Auch zur Feststellung des Molekulargewichtes von Ionen läßt sich diese Methode verwenden, wenn nur durch Zugabe eines etwa 10fachen Überschusses von indifferentem Fremdelektrolyt im ganzen Diffusionszylinder dafür gesorgt wird, daß beim diffundierenden Stoff die sonst beeinflussende elektrostatische Verkettung von Anionen und Kationen aufgehoben wird[2]).

Das experimentell bequem durchführbare Verfahren der Molekulargewichtsbestimmung und Molekulargewichtsvergleichung hat bei Alkaliwolframatlösungen verschiedene $[H^+]$-Ergebnisse gezeitigt, die durch den ausgezogenen Kurvenzug I der Abb. 4 wiedergegeben sind. Wir sehen, daß im ganzen alkalischen Gebiet bis herauf zu einer $[H^+]$ von 10^{-8} eine Anionenart mit dem gleichbleibenden hohen Diffusionsvermögen vorhanden ist, das ist $(WO_4 \cdot aq)^{2-}$, der Säurerest der Monowolframsäure. Ihre Salze, die normalen Wolframate, sind aus wässerigen, alkalischen Lösungen bis zur $[H^+]$ 10^{-8} durch Einengen oder Fällen präparativ darzustellen. Von der $[H^+] \sim 10^{-6}$ bis $10^{-1{,}5}$ ist wieder ein Bereich gleichbleibenden, aber viel geringeren Diffusionsvermögens der Säureanionen; hier liegen die Isopolysäurereste einer Hexawolframsäure $H_5[HW_6O_{21} \cdot aq]$ vor, wie die Anwendung der eben gegebenen Beziehung lehrt. Und zwar sind auf der weniger sauren Seite dieses Gebietes die Anionen $(HW_6O_{21} \cdot aq)^{5-}$ vorhanden, von denen sich die Parawolframate ableiten, auf der stärker sauren Seite aber — bis $[H^+] \sim 10^{-1{,}5}$ — die Anionen $(H_3W_6O_{21} \cdot aq)^{3-}$, die saurere Hexawolframsäureanionen und — wie erwähnt — die Bausteine für die Metawolframate und Heteropolywolframate sind.

In dem Übergangsgebiet zwischen $[H^+] \sim 10^{-8}$ und $[H^+] \sim 10^{-6}$ findet die mit wachsender $[H^+]$ zunehmende Umwandlung der Monowolframsäure- in die Hexawolframsäureanionen statt. Ein besonderes breiteres Gebiet der $[H^+]$, innerhalb dessen eine „Triwolframsäure" beständig wäre, die man ja nach den früher behandelten Strukturbildern mit den vier Trikonfigurationen von W_3O_9-Gruppen erwarten

[1]) E. Riecke, Z. physik. Chem. **6** (1890). R. O. Herzog, Biochem. Z. **11** (1908) 177. Z. Elektrochem. **16** (1910) 1003. G. Jander und A. Winkel, Z. physik. Chem. (A) **149** (1930) 97. [2]) R. Abegg und E. Bose, Z. physik. Chem. **30** (1899) 545.

könnte, ist in diesem Übergangsgebiet nicht festzustellen. Analoge Untersuchungen[1]) aber im System der Molybdänsäure machen es wahrscheinlich, daß bei den von der $[H^+]$ abhängigen Gleichgewichtsreaktionen, welche von der Monosäure zur Hexasäure führen, die Trisäure als Zwischenglied auftritt. Oberhalb einer $[H^+]$ $10^{-1{\cdot}5}$, bei welcher in der Abb. 4 die Kurve I gestrichelt steil nach unten gezeichnet ist, liegen keine stabilen Lösungen mit echten Gleichgewichten zwischen Arten verschiedener Wolframsäure- oder Isopolywolframsäureanionen mehr vor. Je nach der Höhe der $[H^+]$ und der Eigenkonzentration an Wolframaten fallen aus diesen instabilen Lösungen mehr oder weniger schnell die sogenannten Wolframsäurehydrate aus.

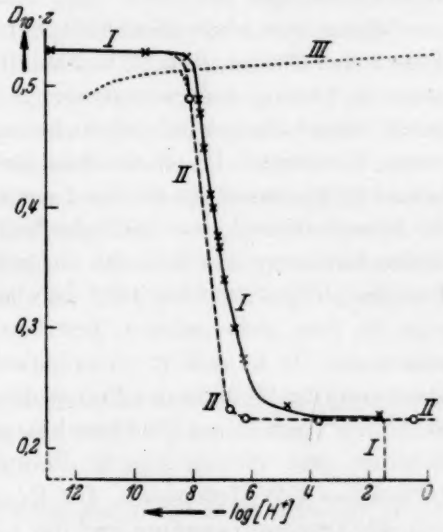

Abb. 4. Das Diffusionsvermögen der Wolframsäure (*I*) und der Phosphorsäure (*III*) in ungemischten und in gemischten (*II*) Lösungen verschiedener $[H^+]$.

Irgendein Bereich der $[H^+]$, innerhalb dessen eine Polyverbindung mit 12 Wolframsäuren im Komplex stabil wäre, ist also nicht vorhanden, er ließ sich wenigstens niemals bei den Versuchsbedingungen, die bei den Molekulargewichtsbestimmungen durch Ermittlung des Diffusionsvermögens geherrscht haben, feststellen. Die Lösungen waren ungefähr 0·1 mol. an WO_3.

Außerordentlich interessant und bedeutungsvoll ist nun die Frage, wie beschaffen die Aggregations- und Kondensationsreaktionen im System der Wolfram- und Isopolywolframsäuren und der Molekularzustand dieser Stoffe sind, wenn in den Wolframatlösungen gleichzeitig eine Metalloidsäure vorhanden ist, die wie die Phosphorsäure oder Arsensäure mit der Wolframsäure Heteropolyverbindungen bildet. Das Diffusionsvermögen der Anionen der Phosphorsäure für

[1]) G. Jander, K. F. Jahr und W. Heukeshoven, Z. anorg. allg. Chem. **194** (1930) 383. G. Jander, K. F. Jahr und H. Witzmann, Z. anorg. allg. Chem. **217** (1934) 65. G. Jander und K. F. Jahr, Kolloid-Beih. **41** (1934) 34.

sich allein vom alkalischen bis zum sauren Gebiet gibt die punktiert gezeichnete Kurve III der Abb. 4 wieder. Die Phosphorsäure ist, wie nicht anders zu erwarten, im ganzen Bereich der $[H^+]$ von 10^{-12} bis 10^{-0} monomolekular und hat ein verhältnismäßig hohes, nahezu gleichbleibendes Diffusionsvermögen. Die geringe Verschiedenheit ist auf den Unterschied hinsichtlich Ladung und Hydratation der in den einzelnen Bereichen der $[H^+]$ vorhandenen Anionen $(PO_4 \cdot aq)^{3-}$, $(HPO_4 \cdot aq)^{2-}$, $(H_2PO_4 \cdot aq)^{1-}$ und $(H_3PO_4 \cdot aq)$ zurückzuführen.

Wenn man aber Alkaliphosphat und Wolframat im Verhältnis 1 bis 2 Mol Phosphat zu 12 Mol Wolframat gemeinsam löst und nunmehr in Lösungen verschiedener $[H^+]$ das Diffusionsvermögen von jedem dieser Säurereste einzeln feststellt, so erhält man bemerkenswerte Resultate. Im alkalischen Gebiet bis zu einer $[H^+] \sim 10^{-8}$ herauf diffundieren die beiden Ionenarten unabhängig voneinander: die Phosphationen, wie der linke Teil der Kurve III angibt, und die Wolframationen, wie der linke obere Teil der Kurve I erkennen läßt. Von der $[H^+] \sim 10^{-8}$ bis 10^{-7} an aber schließen sich beide Kurvenzüge zu dem gemeinsamen, gestrichelt gezeichneten Kurvenzug II zusammen. D. h. auch in phosphorhaltigen Lösungen bildet sich bei Steigerung der $[H^+]$ aus der Monowolframsäure die Hexawolframsäure, diese aber fängt sofort die Phosphorsäure ab und bildet mit ihr offensichtlich erst einmal eine 1-Phosphor-1-Hexawolframsäure bzw. 1-Phosphor-6-Wolframsäure. Die Hexawolframsäure oder, wenn man will, die Ditriwolframsäure und die 1-Phosphor-6-Wolframsäure sind nun die Teilstücke, aus denen sich bei geeigneten Versuchsbedingungen die Heteropolywolframsäuren des Typus 1-Metalloid-12-Wolframsäure bilden können.

Wir haben also durch diese Untersuchungen einen tiefen Einblick in den Mechanismus der Bildung von Iso- und Heteropolyverbindungen in Abhängigkeit von der $[H^+]$ der Lösung erhalten! Aber auch hier treffen wir im weiten Bereich der verschiedenen $[H^+]$ nirgends einen Komplex mit 12-Wolframsäuren an! Zwar fällt aus phosphathaltigen oder arsenhaltigen Wolframatlösungen bei Erhöhung der $[H^+]$ über $10^{-1{\cdot}5}$ hinaus bis zu weit stärker sauren Lösungen kein Wolframsäurehydrat aus, die Lösungen bleiben klar und befinden sich im stabilen Lösungsgleichgewicht, wie aber der untere rechte Teil der Kurve II erkennen läßt, bleibt die Molekulargröße die eines Komplexes mit nur 6 Wolframsäuren.

Es konnte aber vermutet werden, daß der Molekularzustand der Heteropolyverbindung, abgesehen von der $[H^+]$ der wässerigen Lösung, auch von der Eigenkonzentration der Wolframate abhängt. Die Molekulargewichtsbestimmungen nach den behandelten Diffusionsversuchen sind, wie erwähnt, fast durchgehend mit Wolframatlösungen durchgeführt worden, die etwa 0·1 und weniger molar an WO_3 waren. Außerdem gelangen bei den Diffusionsversuchen die wolframhaltigen Anionen in Lösungsmittelschichten hinein, die zunächst völlig frei von ihnen sind, können dort also, wenn die angedeutete Abhängigkeit von der Eigenkonzentration stark ist, sofort aufspalten. Um also diesbezüglich völlige Klarheit zu erhalten, war es notwendig, auch Molekulargewichtsbestimmungen an erheblich konzentrierteren Wolframatlösungen vorzunehmen und die Abhängigkeit des Molekularzustandes von der Eigenkonzentration an Wolframat zu untersuchen; ferner mußte ein Verfahren Anwendung finden, bei dem die möglicherweise eintretende Aufspaltung die Versuchsergebnisse nicht fälschen kann. Ein solches Verfahren der Molekulargewichtsbestimmung ist das der Beobachtung des Dialysierens durch genügend weitporige Membranen.

5. Das Molekulargewicht der Metawolframate in Abhängigkeit von ihrer eigenen Konzentration und der $[H^+]$ der Lösung.

(Nach Versuchen von F. Exner.)

Der Dialysekoeffizient einer Substanz bei ihrer Dialyse durch eine ausreichend weitporige Membran hindurch in eine reichliche Menge reines Lösungsmittel entspricht im großen ganzen dem Diffusionskoeffizienten D bei Dialyseversuchen. Der Dialysekoeffizient λ ist durch folgende Beziehung charakterisiert[1])

$$c_t = c_0 \cdot e^{-\lambda t} \quad \text{oder} \quad \lambda = \frac{\log c_0 - \log c_t}{t \cdot \log e}.$$

Hierin bedeuten c_0 die Konzentration des der Dialyse unterworfenen Stoffes im kleinen Innengefäß zur Zeit $t = 0$, c_t seine Konzentration ebenfalls im Innengefäß, aus dem heraus er dialysiert, zur Zeit $t = t$ und e die Basis der nat. log. Der Dialysekoeffizient λ ist aber, im Gegensatz zum Diffusionskoeffizienten D, keine Stoffkonstante; er

[1]) H. Brintzinger und Mitarbeiter, Z. anorg. allg. Chem. **168** (1927) 145; 172 (1928) 426; **184** (1929) 98; **196** (1931) 33; **232** (1937) 415. G. Jander und H. Spandau, Z. physik. Chem. (A) **185** (1939) 325.

hängt von der gewählten Versuchsanordnung: der Größe und Dicke der verwendeten Membran, dem Volumen der Lösung, der Geschwindigkeit des zum Konzentrationsausgleich notwendigen Rührens usw. ab. Wenn man aber alle Versuchsbedingungen absolut konstant hält und Membranen mit einem System von Poren verwendet, deren Durchmesser groß sind im Verhältnis zum Durchmesser der dialysierenden Moleküle, dann kann man die Dialysemethoden sehr gut zur Bestimmung und zum Vergleich der Molekulargewichte gelöster Stoffe heranziehen[1]). Bei Zusatz des etwa 10fachen Überschusses eines indifferenten Fremdelektrolyten zur dialysierenden Lösung und zur Außenflüssigkeit lassen sich natürlich auch Ionengewichte bestimmen. Zwischen den Dialysekoeffizienten λ_1 und λ_2 zweier Stoffe mit den Molekulargewichten M_1 und M_2 besteht die gleiche Beziehung wie zwischen den Diffusionskoeffizienten und Molekulargewichten verschiedener Substanzen:

$$\lambda_1 \cdot \sqrt{M_1} = \lambda_2 \cdot \sqrt{M_2}; \quad M_1 = \frac{\lambda_2^2}{\lambda_1^2} M_2.$$

Es ist also Natriummetawolframat nach den Angaben der chemischen Literatur[2]) dargestellt worden. Von ihm wurden Lösungen verschiedener Eigenkonzentration und in einigen Fällen auch verschiedener $[H^+]$ bereitet, die dann der Dialyse unterworfen sind. Zum Vergleich sind Lösungen des Natriumparawolframates $Na_5[HW_6O_{21} \cdot aq]$ hergestellt und ebenfalls der Dialyse unterworfen worden. Aus der

Dialysekoeffizienten von Natriumhexawolframat und Natriummetawolframat. Temperatur 23°. Membran *B*. p_H zwischen 2·1 und 3·0.

Art des Polywolframats	Konzentration in g WO_3 pro 1 l	Konzentration des indifferenten Fremdelektrolyten	Alter der Lösungen beim Beginn der Dialyseversuche	$\lambda_m \cdot z$ (Mittelwerte)	$(\lambda_m \cdot z)^2$
Natriumhexa- bzw. Parawolframat $Na_5[HW_6O_{21} \cdot aq]$	20·0 $= \sim 0{\cdot}1\ m$	1 norm. $NaNO_3$	2 Stunden	0·256	0·645
Natriummetawolframat	150—170	2 norm. $NaNO_3$	2 auch 8 Std.	0·203	0·414
$Na_6[H_2O_4(W_3O_9)_4 \cdot aq]$	260—270	2 norm. $NaNO_3$	2 Stunden	0·183	0·334

[1]) G. Jander und H. Spandau, Z. physik. Chem. (A) **185** (1939) 325.

[2]) C. Scheibler, J. prakt. Chem. (I) **80** (1860) 204; **83** (1861) 273. Weitere Literatur A. Rosenheim, Heteropolysäuren, loc. cit.

letzten Vertikalrubrik der tabellarischen Übersicht über die Dialysekoeffizienten geht eindeutig hervor, daß die Werte für $(\lambda_m \cdot z)^2$, also die Quadrate der Produkte aus den mittleren Dialysekoeffizienten λ_m und der Lösungszähigkeit z (z bei Wasser = 1) beim Natriummetawolframat in konzentrierterer Lösung und beim Natriumwolframat sich verhalten wie 0·334 zu 0·645, das ist recht genau wie 1:2; ihre Molekulargewichte stehen demnach im Verhältnis 2:1 zueinander. Das Natriummetawolframat hat also in konzentrierterer wässeriger Lösung tatsächlich die Molekülgröße, die man nach den Strukturbildern erwartet, und läßt den Zusammenschluß von 12 WO_3-Gruppen zu einem einheitlichen Anionenkomplex erkennen. Wir sehen aber gleichzeitig weiter, daß das Dialysiervermögen des Natriummetawolframates in weniger konzentrierten Lösungen ($\sim$ 150 g WO_3 pro 1 l) etwas größer wird, wodurch angezeigt wird, daß das Natriummetawolframat nunmehr wenigstens zu einem gewissen Teil hydrolytisch gespalten vorliegt. Neben ihm liegt bereits etwas Natriumhexawolframat vor.

Die hier obwaltenden interessanten Verhältnisse, also die hydrolytische Spaltung eines Natriummetawolframatmoleküls (als eines Dodeka-Wolframates) in zwei Natriumhexawolframatmoleküle ist nun natürlich noch eingehender untersucht worden, und zwar

1. in Abhängigkeit von der $[H^+]$,
2. in Abhängigkeit vom Alter und
3. in Abhängigkeit von der Konzentration an Natriummetawolframat bzw. WO_3 der wässerigen Lösung.

In der nachstehenden tabellarischen Übersicht sind die wichtigsten diesbezüglichen Versuche und ihre Ergebnisse zusammengestellt.

Aus den Versuchsreihen 1, 4 und 6 geht, wie die Mittelwerte der Dialysekoeffizienten $(\lambda_m \cdot z)$ erkennen lassen, erwartungsgemäß hervor, daß eine absichtliche Herabsetzung der $[H^+]$ (Vertikalrubrik 5) beim Auflösen des Natriummetawolframates seine hydrolytische Aufspaltung beschleunigt. In einer Lösung, die $\sim$ 0·1 mol. an WO_3 ist und die $[H^+] \sim 10^{-5}$ besitzt, liegt schon unmittelbar nach ihrer Bereitung nur noch Natriumhexawolframat mit dem Dialysekoeffizienten $\lambda = 0{\cdot}26$ vor, während dem Metawolframat der λ-Wert 0·18 zukommt.

Bei den folgenden Dialyseversuchen (7 bis 25 und 11 bis 19) wurde die der Natriummetawolframatlösung nach dem Auflösen des

Dialysekoeffizienten von Natriummetawolframat in Abhängigkeit von der $[H^+]$, der Wolframatkonzentration und dem Alter der Lösung. Temperatur = 23° C. Membran *B*.

Nr. des Versuches	Konzentration an WO_3 in g pro 1 l	Konzentration des indifferenten Fremdelektrolyten	Alter der Lösung beim Dialyseversuch	Wasserstoffionenkonzentration $p_H =$	$\lambda_m \cdot z$ (Mittelwert)
1	28·8	1 norm. $NaNO_3$	frisch bereitet	2·7	0·203
4	24·3	1 „ $NaNO_3$	„ „	3·8	0·236
6	23·4	1 „ $NaNO_3$	„ „	4·8	0·259
7	26·7	1 „ $NaNO_3$	0 Stunden	2 8	0·203
8	27·1	1 „ $NaNO_3$	6 Tage	3·35	0·234
10	25·6	1 „ $NaNO_3$	30 Tage	3·8	0·260
23	26·8	1 „ $NaNO_3$	kalt gelöst, 0 Stunden	2·7	0·201
25	26·4	1 „ $NaNO_3$	aufgekocht, dann abgekühlt	3·4	0·257
11	167·1	2 „ $NaNO_3$	0 Stunden	2·7	0·203
12	164·7	2 „ $NaNO_3$	24 Stunden	2·73	0·205
13	161·2	2 „ $NaNO_3$	6 Tage	2·85	0·211
15	167·4	2 „ $NaNO_3$	30 Tage	2·9	0·212
16	262·6	2 „ $NaNO_3$	0 Stunden	3·02	0·185
17	266·1	2 „ $NaNO_3$	6 Tage	3·03	0·184
19	264·3	2 „ $NaNO_3$	30 Tage	3·06	0·186

Salzes eigentümliche $[H^+]$ nicht absichtlich geändert. Die in der Vertikalrubrik 5 angegebenen — je nach dem Alter der Lösung und den Versuchsbedingungen — verschiedenen Werte des $[H^+]$ haben sich von selbst eingestellt. Die Änderung der $[H^+]$ beim Aufspaltungsvorgang des Metawolframatmoleküls zu zwei Hexawolframatmolekülen beweist, daß es sich hierbei um einen chemischen Vorgang, eine Hydrolyse, und nicht um einen physikalischen Vorgang, etwa eine rückgängige Assoziation, handelt.

Versuche 7, 8 und 10 lassen erkennen, daß in einer kalt bereiteten, an $WO_3 \sim 0{\cdot}1$ mol. Lösung die hydrolytische Spaltung nach 6 Tagen noch nicht, nach längstens 1 Monat jedoch vollständig verlaufen ist. Die Versuche 23 und 25 aber zeigen uns, daß in einer unter Aufkochen bereiteten, ebenso konzentrierten Natriummetawolframatlösung der Zerfall des Metawolframatmoleküls in zwei Hexawolframatmoleküle sofort beendet ist.

In wässerigen Metawolframatlösungen, die etwa 1·1 mol. an WO_3 sind (Versuche 16, 17 und 19), sind die Anionen mit 12 Wolframsäuren

im Komplex offenbar stabil und werden nicht mehr hydrolytisch gespalten. Auch nach 30tägigem Stehen haben sie noch den für die Metawolframsäurereste charakteristischen Dialysekoeffizienten von $\lambda_m \cdot z = 0{\cdot}185$; auch die $[H^+]$ dieser Lösungen ändert sich praktisch nicht. Aber schon in Lösungen, die $\sim 0{\cdot}7$ mol. an WO_3 sind (Versuch 11 bis 15), macht sich ein Ansteigen der Dialysekoeffizienten bemerkbar. Nach 6 bis 30 Tagen hat sich offenbar auch hier der Gleichgewichtszustand zwischen den Metawolframat- und den Hexawolframatmolekülen einreguliert, der aber in diesen verhältnismäßig konzentrierten Lösungen noch recht weit zugunsten der Metawolframate verschoben ist.

Alle eben besprochenen Vorgänge lassen sich zusammenfassend etwa folgendermaßen formulieren:

$$[H_2O_4(W_3O_9)_4 \cdot \mathrm{aq}]^{6-} + 2\,H_2O$$

(Metawolframsäure)

$$\rightleftarrows 2\,[(HO)_3(W_3O_9)_2 \cdot \mathrm{aq}]^{3-}$$

$$\rightleftarrows 2\,[H_3W_6O_{21} \cdot \mathrm{aq}]^{3-}$$

$$\rightleftarrows [4\,H^+] + 2\,[HW_6O_{21} \cdot \mathrm{aq}]^{5-}$$

(Parawolframatanion)

Nach diesen schematischen Formulierungen könnte man — und zwar wegen der an der letzten Stelle auftretenden Wasserstoffionen — der Meinung sein, daß die Lösungen der Metawolframsäure und Metawolframate bei ihrer Hydrolyse etwas saurer würden. Das ist aber nicht der Fall! Die mehr aggregierten bzw. kondensierten Säuren pflegen stets stärkere Säuren zu sein als die weniger aggregierten des gleichen Systems. Das geht ja auch ganz deutlich aus der tabellarischen Übersicht von S. 166 hervor: die $[H^+]$ von Natriummetawolframatlösungen nimmt mit der mit der Zeit fortschreitenden Hydrolyse merklich ab.

6. Zusammenfassung und Ausblicke.

Wir kennen nunmehr also genau die Bildung der Hexawolframate (Parawolframate der chemischen Literatur) aus den normalen Monowolframaten durch Steigerung und umgekehrt die Aufspaltung der Hexawolframate zu den normalen Monowolframaten durch Verringerung der $[H^+]$ der wässerigen Lösung. Ferner ist aufgeklärt die Entstehung der Anionen der saureren Hexawolframate aus den Anionen der Parawolframate durch weitere Steigerung der $[H^+]$ der

wässerigen Lösung. Wir kennen endlich auch die hydrolytische Spaltung der Metawolframate in Hexawolframate in Abhängigkeit von der $[H^+]$, dem Alter und der Wolframatkonzentration der Lösung. Es ist uns nur noch nicht im einzelnen bekannt, durch welche Art von Kondensationsreaktion umgekehrt zwei saurere Hexawolframsäureanionen zu einem Anion der Metawolframsäure (als einer Dodeka- bzw. Tetratri-Wolframsäure) zusammentreten.

Ganz analog liegen natürlich die Verhältnisse bei der Entstehung und Aufspaltung der anderen Heteropolyverbindungen der 1-Metalloid-12-Metallsäurereihe nur mit dem Unterschied, daß hierbei, wie gezeigt wurde, neben den saureren Anionen der Hexametallsäure noch die Anionen der 1-Metalloid-6-Metallsäure auftreten.

Die Schwierigkeiten und Widersprüche, die bisher scheinbar zwischen dem bestanden, was man aus den Röntgenaufnahmen kristallisierter Heteropolysäuren bezüglich ihrer Chemie und Molekulargröße in wässeriger Lösung erwarten mußte, und dem, was man bezüglich ihres Verhaltens in wässeriger Lösung tatsächlich festgestellt hatte, sind nunmehr wohl beseitigt. Ein zwanglos erscheinendes, in den großen Zügen einheitliches Gesamtbild hat sich für diese interessante Klasse hochmolekularer Verbindungen ergeben.

Es bleibt noch übrig, zum Schluß einiges über die Heteropolysäuren der anderen als 1-Metalloid-12-Metallsäurereihe zu sagen. Nach dem, was dargelegt wurde, erscheinen die Verhältnisse bei den Heteropolyverbindungen, welche der 1-Metalloid-6-Metallsäurereihe angehören, bei ihrer Bildung mit steigender $[H^+]$ und bei ihrer hydrolytischen Aufspaltung mit fallender $[H^+]$ der wässerigen Lösung besonders einfach. Hier treten die fertig gebildete Hexawolframsäure oder die Hexamolybdänsäure zu Verbindungen noch höherer Ordnung, der 1-Tellur-1-Hexawolframsäure oder der 1-Perjod-1-Hexamolybdänsäure, zusammen. Das ist auch bereits durch frühere Untersuchungen[1]) eindeutig nachgewiesen und vollständig aufgeklärt worden. Die besonders bemerkenswerten Heteropolysäuren der 1-Metalloid-9-Metallsäurereihe sind nach allem, was man aus den Angaben der chemischen Literatur über sie entnehmen kann, Komplexverbindungen einer 2-Metalloid-18-Metallsäurereihe bzw. einer 2-Metalloid-3-Hexametallsäurereihe oder (was dasselbe ist) einer 2-Metalloid-3-Tetratrimetall-

[1]) G. Jander und H. Witzmann, Z. anorg. allg. Chem. **214** (1933) 145. G. Jander und K. F. Jahr, Kolloid-Beih. **41** (1934) 305.

säurereihe. Sie entstehen z. B. durch längeres Erwärmen von Heteropolyverbindungen der 1-Metalloid-12-Metallsäurereihe auf höhere Temperatur, wobei erneut Kondensationen eintreten müssen. Molekulargewichtsbestimmungen dieser Verbindungen in höher konzentrierten wässerigen Lösungen müssen ergeben, wie weit auch diese Klasse hochmolekularer anorganischer Stoffe sich in das einheitlich erscheinende Gesamtbild der Chemie der Heteropolyverbindungen einreiht, aus welchen Einzelbestandteilen sie bestehen und wie sie hydrolysieren.

Greifswald, Chemisches Institut der Universität.

Über eine neue Beziehung zwischen der Oberflächenspannung und dem Kompressibilitätskoeffizienten von Flüssigkeiten.

Von

Constantin Sălceanu.

(Eingegangen am 21. 6. 40.)

In der vorliegenden Arbeit findet der Verfasser unter der Annahme, daß die Oberflächenspannung proportional der Zahl der Moleküle pro Längeneinheit ist, eine neue Gleichung zwischen Oberflächenspannung, Dichte, Molekulargewicht und Kompressibilitätskoeffizient der Flüssigkeit. Diese Gleichung ist für mehrere organische Flüssigkeiten verifiziert.

Es ist schon seit langem versucht worden[1]), die Oberflächenspannung und den Kompressibilitätskoeffizienten von Flüssigkeiten durch Beziehungen von der Form $\gamma \cdot \beta = \text{const}$ oder nach RICHARDS und MATHEWS besser durch $\beta \cdot \gamma^{4/3} = \text{const}$ näherungsweise zu verknüpfen. TYRER u. a. haben gezeigt, daß das Produkt für verschiedene Flüssigkeiten nicht konstant ist, sondern in diesem Fall stark mit der Temperatur variiert.

TAMMANN zeigte, daß der innere Druck in den Flüssigkeiten in umgekehrtem Verhältnis zum Kompressibilitätskoeffizienten steht. Eine Flüssigkeit, die einen großen Binnendruck besitzt, hat eine große Oberflächenspannung. Es besteht also eine Antibasie von Kompressibilität und Oberflächenspannung.

Mit der Beziehung, die zwischen Oberflächenspannung und Kompressibilität besteht, haben sich VAN DER WAALS, RÖNTGEN und SCHNEIDER, EINSTEIN u. a. befaßt.

Andererseits ist versucht worden, die Abhängigkeit aufzuzeigen, die zwischen dem Temperaturkoeffizienten c der Oberflächenspannung in der Gleichung $\gamma = \gamma_0 (1 - ct)$ und dem kubischen Ausdehnungskoeffizienten a einer Flüssigkeit besteht, wozu das Verhältnis c/a benutzt wurde. Dieses Verhältnis war von CANTOR mit Hilfe der Theorie von LAPLACE durch Differentitation des Ausdrucks abgeleitet

[1]) KREMANN, Handbuch der allgemeinen Chemie. Mechanische Eigenschaften flüssiger Stoffe. 1928. S. 454f.

worden, der aus der Theorie des Binnendrucks der Flüssigkeiten für die Oberflächenspannung resultiert, nämlich

$$\gamma = 2\pi d \int_0^\infty z C(z) dz,$$

wo γ die Oberflächenspannung der Flüssigkeit ist, d ihre Dichte, z die Größe darstellt, welche sich auf die molekulare Anziehungssphäre bezieht, und $C(z)$ eine Funktion ist, die den räumlichen Abstand der Wirkungssphären enthält und temperaturunabhängig ist.

Der Differentialquotient dz/dt ist proportional $a/3$, also sozusagen proportional dem linearen Ausdehnungskoeffizienten, und $\delta d/\delta t = -ad$ variiert mit der Temperatur wegen der Variation der Dichte. Durch Differentiation der vorhergehenden Gleichungen erhielt CANTOR die Beziehung $c = 2{\cdot}33\,a$, die mit den Beobachtungen ziemlich schlecht übereinstimmt, wie die folgende Tabelle zeigt.

Substanz	γ_0	c	a	c/a
Benzol	29·4	0·0035	0·00139	2·5
Äthylalkohol	34·3	0·0027	0·00124	2·2
Phenol	40·6	0·0029	0·00089	3·3
Essigsäure.	28·9	0·0038	0·00116	3·3
Anilin	45·0	0·0025	0·00092	2·7
Nitrobenzol	48·2	0·0028	0·00089	3·1
Schwefelkohlenstoff .	54·6	0·0029	0·00121	2·0

Wir haben in einer früheren Veröffentlichung[1]) mitgeteilt, daß die Steigerung der Oberflächenspannung äquimolekularer Lösungen einiger organischer Stoffe in verschiedenen Lösungsmitteln unabhängig sowohl von der Natur der gelösten Substanz wie von der Natur des Lösungsmittels ist. Sie hängt nur von der Zahl der Moleküle des festen Stoffes ab, die sich in der Flüssigkeit befinden.

Unter der Annahme, daß die Oberflächenspannung proportional der Zahl der Moleküle pro Längeneinheit ist, haben wir eine Gleichung erhalten, die für reine organische Flüssigkeiten verifiziert werden konnte.

Da die Zahl der Moleküle pro Kubikzentimeter der Flüssigkeit gegeben ist durch Nd/M, wo N die AVOGADROsche Zahl, d die Dichte der Flüssigkeit und M ihr Molekulargewicht ist, so folgt, daß pro

[1]) C. SĂLCEANU und H. Mc. CORMICK, C. R. Acad. Sci. Paris **208** (1939) 1989. Siehe auch C. R. Inst. Sc. de Roumanie **3**, Nr. 4 (1939) 416.

Längeneinheit die Zahl der Moleküle gleich der Kubikwurzel des obigen Ausdrucks ist.

Unsere Beziehung hat die Form:

$$\gamma = K\left(\frac{Nd}{M}\right)^{1/3}\beta^{1/2},$$

wo $\beta^{1/2}$ die Quadratwurzel des Kompressibilitätskoeffizienten der betrachteten Flüssigkeit ist, der in umgekehrtem Verhältnis zur Oberflächenspannung γ der Flüssigkeit steht. K ist ein Proportionalitätsfaktor.

Die folgende Tabelle zeigt die Resultate, die für eine große Zahl organischer Substanzen von sehr verschiedener chemischer Konstitution erhalten wurden.

Substanz	M	$d_{20°}$	$\beta \cdot 10^6$	$\beta' \cdot 10^6$ (*CGS*)	$\gamma_{20°}$	$K \cdot 10^{13}$
1. Anilin	93	1·02	36	36	42·5	136
2. CCl_4	154	1·60	91	90	26·8	138
3. Chloroform . .	119·5	1·50	102	101	27	138
4. Benzol	78	0·89	93	92	28·3	141
		0·80 (60°)	127 (60°)	126 (60°)	22·5 (60°)	138
5. CS_2	76	1·26	91	90	31·5	139
6. PCl_3	137·5	1·50	80	79	28·7	136
7. Hexan	86	0·66	152	150	18·4	135
8. Heptan	100	0·69	130	129	19·8	140
9. Oktan	114	0·70	117	116	21	146
10. Essigsäure-äthylester . .	88	0·90	116	115	23·9	140
11. Wasser	18	1·00	45·3	45	72·8	151
12. Glycerin	92	1·25	25	25	62	153
13. Aceton	58	0·78	120	119	23·2	126
14. Äthyläther . . .	74	0·72	184	182	16·8	126
15. Chlorbenzol . .	112·5	1·12	74	73	33·2	155
16. Nitrobenzol . .	123	1·204	49	49	42	163
17. Cyclohexan . .	84	0·779	100	99	24·5	138
18. Methylalkohol .	32	0·80	113	112	21·8	93
19. Äthylalkohol .	46	0·79	104	103	22·1	103
20. Propylalkohol .	60	0·80	91	90	23	109
21. Amylalkohol . .	88	0·81	89	88	23·5	124
22. Essigsäure . . .	60	1·05	88	87	23·5	100
23. Quecksilber . .	200	13·54	3·95	3·9	475	$274 = 2 \cdot 137$

In den einzelnen Spalten ist verzeichnet: die betrachtete Substanz, deren Molekulargewicht M, die Dichte der Flüssigkeit für die

Temperatur 20° C, der Kompressibilitätskoeffizient der Flüssigkeit β für die gleiche Temperatur, der Kompressibilitätskoeffizient β' im *CGS*-System, die Oberflächenspannung bei 20° und schließlich die Konstante K, die die Invarianz für den größten Teil der betrachteten Flüssigkeiten ausdrückt.

Die Tabelle zeigt, daß für die ersten 17 Substanzen der aus unserer Formel abgeleitete Wert von K als konstant angesehen werden kann, wenn man die Unsicherheit der Werte in Rechnung stellt, die dem Koeffizienten β und selbst den Werten γ für die verschiedenen Substanzen in den Tabellen physikalischer Konstanten zugeschrieben werden.

Die K-Werte für die höheren Homologen des Methylalkohols werden größer und streben wahrscheinlich dem gleichen Wert zu, der für K bei anderen Substanzen erhalten wurde ($K = 140 \cdot 10^{-13}$). Der K-Wert für die Essigsäure ist ebenfalls deutlich kleiner als der Mittelwert. Das Fehlen von Angaben über β für die höheren Homologen der Essigsäure macht es uns unmöglich, für die Säuren die notwendigen Schlüsse zu ziehen.

Wir haben auch für Quecksilber den Wert von K berechnet. Er wurde doppelt so groß gefunden wie derjenige, welcher für die Mehrzahl der Stoffe erhalten wurde. Denjenigen K-Wert, den man gewöhnlich bekommt, erhält man für Quecksilber, wenn man die Oberflächenspannung des Quecksilbers auf die Hälfte des experimentellen Wertes, den man in den Tabellen über physikalische Konstanten findet, reduzieren würde.

Die viel kleineren K-Werte, die für Alkohole und Essigsäure erhalten wurden, entsprächen gemäß unserer Formel einer Steigerung der Teilchenzahl pro Längeneinheit, was sich durch eine Dissoziation von Molekülen der betrachteten Flüssigkeit erklären ließe. Übrigens zeigen die Tabellen über physikalische Konstanten, daß die elektrischen Leitfähigkeiten in der Reihenfolge Methanol—Äthanol—Wasser abnehmen.

Innerhalb der Versuchsfehler haben wir für keine der untersuchten Substanzen Werte festgestellt, die deutlich den Wert der Konstanten ($K = 140 \cdot 10^{-13}$) überschritten hätten. Vom Standpunkt der weiter oben gegebenen Erklärung könnte man sagen, daß das

---

[1]) Abraham-Sacerdote, Rec. Const. Physique **1913**, S. 594.

umgekehrte Phänomen, nämlich das der molekularen Assoziation, nicht beobachtet werden kann oder besser, daß es bei den betrachteten Flüssigkeiten sehr schwach ist.

In einem einzigen Fall, nämlich für Benzol, haben wir durch Interpolation die Werte d, β und γ für eine Temperatur von 60° C berechnet. Die daraus erhaltene Konstante K unterscheidet sich nicht vom Mittelwert, was zeigt, daß ihr Verhalten einer wirklichen Invarianz entspricht.

Was die praktische Anwendung betrifft, so kann unsere Formel in vielen Fällen zur Bestimmung des Kompressibilitätskoeffizienten von Flüssigkeiten durch die einfache Messung der Oberflächenspannung und der Dichte des betreffenden Stoffes dienen.

Über die Polymerisation des Styrols bei Gegenwart von Tetrachlorkohlenstoff.

Von

J. W. Breitenbach und **A. Maschin.**

(Aus dem ersten Chemischen Laboratorium der Universität Wien.)

(Eingegangen am 3. 6. 40.)

Wird Styrol bei Gegenwart von Tetrachlorkohlenstoff durch Erwärmen zur Polymerisation gebracht, so findet gleichzeitig eine Reaktion zwischen den beiden Stoffen statt, bei der Chlorwasserstoff abgespalten wird; dadurch werden chlorhaltige Polymerisate erhalten.

Die Verlangsamung der Polymerisation und die Bildung niedrigmolekularer Produkte an Stelle der sonst bei den gleichen Temperaturen entstehenden Hochpolymeren bei Gegenwart von Tetrachlorkohlenstoff ist eine Wirkung des entstandenen Chlorwasserstoffes. Dieser wird gleichzeitig zum Teil von Styrol unter Bildung von α-Chloräthylbenzol addiert.

Eine kinetische Analyse des Polymerisationsvorganges in Tetrachlorkohlenstofflösung wird durch das Ineinandergreifen der verschiedenen Reaktionen unmöglich gemacht.

Bei der Polymerisation des Styrols in Tetrachlorkohlenstofflösung werden chlorhaltige Polymerisate gebildet[1]). Diese Tatsache führt zu der Annahme einer chemischen Reaktion zwischen den beiden Stoffen, die in Hinblick auf ihren möglichen Zusammenhang mit dem Polymerisationsvorgang einer kinetischen Untersuchung wert erscheint.

Zu diesem Zwecke wurden verdünnte Lösungen von Styrol und Tetrachlorkohlenstoff in Benzol unter sorgfältigem Ausschluß von Luft im Hochvakuum in Gefäße aus Jenaer Glas eingeschmolzen und im Thermostaten auf 140° C erhitzt. Nach einer bestimmten Zeit wurden die Proben rasch auf Zimmertemperatur abgekühlt, der Umsatz durch Abdestillieren des Benzols und des unveränderten Styrols und Tetrachlorkohlenstoffes im Vakuum und Wägen des Rückstandes ermittelt und im Rückstand Chlorgehalt und spezifische Viscosität bestimmt. Unter diesen Bedingungen erwiesen sich die Versuche als gut reproduzierbar. Die in der Tabelle angegebenen Konzentrationen beziehen sich auf 20° C; um eine Änderung der Konzentrationsverhältnisse bei der Reaktionstemperatur möglichst zu vermeiden, wurden die Gefäße so gewählt, daß bei 140° C der Dampfraum über der Lösung nur klein war ($^1/_{15}$ bis $^1/_{20}$ des Flüssigkeitsvolumens); da die Versuche alle bei der gleichen Temperatur ausgeführt wurden, können auch die Änderungen durch die thermische Ausdehnung der Lösung mit guter Annäherung vernach-

[1]) J. W. Breitenbach, A. Springer und E. Abrahamczik, Öst. Chem.-Ztg. 41 (1938) 182.

lässigt werden. Um einen Einfluß der Reaktionsprodukte auf den Reaktionsverlauf auszuschalten, wurden nur kleine Umsätze gemessen.

Tabelle 1. Reaktion zwischen Styrol und Tetrachlorkohlenstoff in Benzollösung.

Nr.	Anfangskonzentration Mol/l		Reaktionsdauer	Gesamtumsatz	Polymerisat	
	Styrol	Tetra	Stunden	g/l	Chlorgehalt %	spez. Viskosität bezogen auf 1 g/l
1	1	0	3	6·14	—	$4·7 \cdot 10^{-2}$
	1	0	6	12·70	—	$4·8 \cdot 10^{-2}$
2	1	0·1	3	5·95	0·68	$2·3 \cdot 10^{-2}$
	1	0·1	6	11·63	0·76	$2·1 \cdot 10^{-2}$
3	1	1	1	1·76	4·15	$0·80 \cdot 10^{-2}$
	1	1	2	3·78	4·46	$0·74 \cdot 10^{-2}$
	1	1	3	5·67	4·50	$0·60 \cdot 10^{-2}$
	1	1	6	10·52	5·30	$0·67 \cdot 10^{-2}$
4	1	2	3	4·66	7·8	$0·47 \cdot 10^{-2}$
	1	2	6	8·78	7·9	$0·43 \cdot 10^{-2}$
5	0·5	0	3	1·33	—	$3·1 \cdot 10^{-2}$
	0·5	0	6	2·50	—	$2·9 \cdot 10^{-2}$
	0·5	0	6	2·60	—	$3·0 \cdot 10^{-2}$
6	0·5	1	3	1·41	7·2	$0·48 \cdot 10^{-2}$
	0·5	1	6	2·46	7·7	$0·47 \cdot 10^{-2}$
7	2	1	3	21·25	2·61	$1·0 \cdot 10^{-2}$
	2	1	6	36·1	2·25	$1·0 \cdot 10^{-2}$

Aus diesen Versuchen kann die Anfangsgeschwindigkeit des Styrol- und Tetrachlorkohlenstoffumsatzes berechnet werden; damit ist auch die Ordnung der Reaktion zwischen den beiden Stoffen in dem untersuchten Konzentrationsbereich bestimmt.

Tabelle 2. Anfangsgeschwindigkeiten und Reaktionsordnungen.

Nr.	Konzentration Mol/l		Reaktionsgeschwindigkeit Mol/l sec.		Ordnung des Tetraumsatzes aus	bezogen auf	
	Styrol	Tetra	Styrol	Tetra[1])	Versuch	Styrol	Tetra
1	1	0	$5·6 \cdot 10^{-6}$	—	—	—	—
2	1	0·1	$5·2 \cdot 10^{-6}$	$0·28 \cdot 10^{-7}$	2 bis 3	—	0·77
3	1	1	$4·6 \cdot 10^{-6}$	$1·6 \cdot 10^{-7}$	3 „ 7	1·1	—
4	1	2	$3·8 \cdot 10^{-6}$	$2·4 \cdot 10^{-7}$	„	—	0·53
5	0·5	0	$1·2 \cdot 10^{-6}$	—	—	—	—
6	0·5	1	$1·1 \cdot 10^{-6}$	$0·62 \cdot 10^{-7}$	6 bis 3	1·4	—
7	2	1	$18·3 \cdot 10^{-6}$	$3·6 \cdot 10^{-7}$	—	—	—

[1]) Der Tetra-Umsatz wurde unter der Annahme berechnet, daß 4 g-Atome gebundenes Chlor einem Mol Tetrachlorkohlenstoff entsprechen. Das ist nicht ganz korrekt, da auch etwas Chlorwasserstoff gebildet wird. Der dadurch bedingte Fehler beträgt im ungünstigsten Fall etwa 10%, liegt aber normalerweise in der Größenordnung von 1%.

Versuche 2, 3 4 zeigen, daß mit steigender Konzentration des Tetrachlorkohlenstoffes seine Umsatzgeschwindigkeit zunimmt; aus 3 und 4 erhält man angenähert die Reaktionsordnung 1/2 und wir vermuteten daher anfänglich einen thermischen Zerfall des Tetrachlorkohlenstoffes in zwei Bruchstücke, was aber, wie spätere Versuche zeigten, nicht zutrifft. Die hier angewandten Konzentrationen sind vielmehr noch zu groß, um die Molekularität der Reaktion einfach gleich der Ordnung zu setzen.

Auch mit steigendem Styrolzusatz wächst die Umsatzgeschwindigkeit des Tetrachlorkohlenstoffes (Versuche 3, 6, 7), obwohl wegen der noch stärker zunehmenden Polymerisationsgeschwindigkeit des Styrols der Chorgehalt der Polymerisate kleiner wird. Auch hier besitzen die berechneten Reaktionsordnungen nur formale Bedeutung, was eindeutig aus ihrer Veränderlichkeit hervorgeht.

Die schon früher mitgeteilten Versuche[1]) über die Polymerisation des Styrols in Tetrachlorkohlenstofflösung sind in Tabelle 3 und 4 ausgewertet.

Tabelle 3. Polymerisation des Styrols in Tetrachlorkohlenstofflösung.

Nr.	Anfangskonzentration Mol/l Styrol	Reaktionsdauer Stunden	Gesamtumsatz g/l	Polymerisat Chlorgehalt %	Polymerisat spez. Viskosität 1 g/l
8	1	8	8·84	16·0	$0{\cdot}24 \cdot 10^{-2}$
9	1	24	27·4	17·1	$0{\cdot}23 \cdot 10^{-2}$
10	1	42	33·9	16·5	$0{\cdot}25 \cdot 10^{-2}$
11	0·5	8	2·91	22·5	$0{\cdot}18 \cdot 10^{-2}$
12	0·5	40	12·8	22·9	$0{\cdot}20 \cdot 10^{-2}$
13	0·5	63	16·1	24·5	$0{\cdot}20 \cdot 10^{-2}$

Tabelle 4. Reaktionsgeschwindigkeiten.

Nr.	Reaktionsdauer Stunden	Konzentration g/l Styrol	Konzentration g/l Polymeres	Reaktionsgeschwindigkeit Mol/l sec. Styrol	Reaktionsgeschwindigkeit Mol/l sec. Tetra
8	0	104	0	$2{\cdot}4 \cdot 10^{-6}$	$3{\cdot}3 \cdot 10^{-7}$
9 bis 10	33	78·5	30·7	$0{\cdot}79 \cdot 10^{-6}$	$1{\cdot}2 \cdot 10^{-7}$
11	0	52	0	$0{\cdot}74 \cdot 10^{-6}$	$1{\cdot}6 \cdot 10^{-7}$
12 bis 13	51·5	41·9	14·5	$0{\cdot}28 \cdot 10^{-6}$	$0{\cdot}67 \cdot 10^{-7}$

Sie zeigen die gleiche Abhängigkeit des Tetrachlorkohlenstoffumsatzes von der Konzentration des Styrols. Diese Versuche wurden auch zu größeren Umsätzen weitergeführt. Dabei ergibt sich ein viel

[1]) J. W. Breitenbach, A. Springer und E. Abrahamczik, loc. cit.

rascheres Absinken der Reaktionsgeschwindigkeit des Tetrachlorkohlenstoffes als man nach ihrer Abhängigkeit von der Styrolkonzentration erwarten sollte; diese Tatsache, die wahrscheinlich auf einen Einfluß der Reaktionsprodukte zurückzuführen ist, weist jedenfalls darauf hin, daß Tetrachlorkohlenstoff vorzugsweise mit Monostyrol, aber nur langsam, wenn überhaupt, mit den Polymeren reagiert.

Obwohl die Bruttogeschwindigkeit der gleichzeitig stattfindenden Styrolpolymerisation durch Tetrachlorkohlenstoffzusatz verhältnismäßig wenig beeinflußt wird (Spalte 4 der Tabelle 2), ist doch, wie die in der letzten Spalte der Tabelle 1 wiedergegebene spezifische Viscosität der Polymerisate zeigt, ein tiefgehender Eingriff in den Polymerisationsmechanismus vorhanden. Um ein quantitatives Maß für die Herabsetzung des mittleren Polymerisationsgrades der Polymerisate durch Tetrachlorkohlenstoff zu gewinnen, muß man den Zusammenhang zwischen spezifischer Viscosität und Molgewicht kennen; zu diesem Zweck wurden auch einige kryoskopische Bestimmungen ausgeführt. Es wurde die Mikromethode von J. Pirsch[1]) angewandt; als Lösungsmittel diente Dibromcamphan, die Bestimmung wurde in evakuierten Röhrchen vorgenommen. Es zeigte sich, daß es, offenbar wegen der großen Inhomogenität der Polymerisate, schwierig war, gut reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten. Deshalb wurde ein solches chlorhaltiges Polymerisat durch zweifache fraktionierte Fällung mit Methanol—Wasser-Gemischen aus Methyläthylketonlösung zerlegt[2]) und an den Fraktionen Viscositäts- und kryoskopische Messungen ausgeführt.

Tabelle 5. Molekelgewicht und spezifische Viscosität chlorhaltiger Polymerisate.

Fraktion Nr.	Chlorgehalt %	spez. Viskosität 1 g/l	Molgewicht	Verhältnis spez. Viskosität zu Molgewicht
Unfrakt.	17·8	$2{\cdot}8 \cdot 10^{-3}$	840	$3{\cdot}3 \cdot 10^{-6}$
1	11·6	$3{\cdot}46 \cdot 10^{-3}$	990	$3{\cdot}5 \cdot 10^{-6}$
2	11·8	$3{\cdot}01 \cdot 10^{-3}$	890	$3{\cdot}4 \cdot 10^{-6}$
3	12·7	$3{\cdot}15 \cdot 10^{-3}$	890	$3{\cdot}5 \cdot 10^{-6}$
4	14·8	$2{\cdot}61 \cdot 10^{-3}$	850	$3{\cdot}1 \cdot 10^{-6}$
5	16·1	$2{\cdot}58 \cdot 10^{-3}$	810	$3{\cdot}2 \cdot 10^{-6}$
6	18·7	$2{\cdot}49 \cdot 10^{-3}$	790	$3{\cdot}2 \cdot 10^{-6}$
7	21·6	$2{\cdot}23 \cdot 10^{-3}$	750	$3{\cdot}0 \cdot 10^{-6}$

[1]) J. Pirsch, Angew. Ch. **51** (1938) 73. [2]) Diese Fraktionierungen wurden von W. Luschinsky ausgeführt.

Mit dem mittleren Verhältnis $3{\cdot}3 \cdot 10^{-6}$ kann man mit einiger Annäherung auch aus den an unfraktionierten und chlorärmeren Polymerisaten gemessenen Viscositäten Molgewichte berechnen und erhält so die Zahlen der Tabelle 6, die sich auf die Mittelwerte der in Tabelle 1 und 3 angeführten Zahlen beziehen.

Tabelle 6.

Nr.	Chlorgehalt %	spez. Viskosität 1 g/l	Molgewicht
1	0	$4{\cdot}8 \cdot 10^{-2}$	68 000[1])
2	0·7	$2{\cdot}2 \cdot 10^{-2}$	
3	4·6	$0{\cdot}70 \cdot 10^{-2}$	2 100
4	7·8	$0{\cdot}45 \cdot 10^{-2}$	1 400
5	0	$3{\cdot}0 \cdot 10^{-2}$	43 000[1])
6	7·5	$0{\cdot}48 \cdot 10^{-2}$	1 400
7	2·5	$1{\cdot}0 \cdot 10^{-2}$	3 000
8	16·0	$0{\cdot}24 \cdot 10^{-2}$	730
11	22·5	$0{\cdot}18 \cdot 10^{-2}$	550

Der mittlere Polymerisationsgrad wird also durch Tetrachlorkohlenstoff noch weitaus stärker herabgesetzt als die spezifische Viscosität; durch Zusatz von 1 Mol Tetrachlorkohlenstoff auf 1 l einer 1 mol. Styrollösung in Benzol sinkt diese auf $^1/_7$, das Molekulargewicht aber auf $^1/_{33}$. Bei einer Anfangskonzentration von 0·5 Mol Styrol im Liter ist die Wirkung des Tetrachlorkohlenstoffes auch der Größe nach ziemlich dieselbe (Versuch 5 und 6).

Den Schlüssel zum Verständnis der sich bei der Polymerisation bei Gegenwart von Tetrachlorkohlenstoff abspielenden Vorgänge liefert die Beobachtung, daß die Lösungen nach der Polymerisation regelmäßig Chlorwasserstoff, wenn auch in geringen Mengen, enthalten; die Chlorwasserstoffkonzentration liegt in der Größenordnung von 10^{-3} bis 10^{-4} Mol im Liter.

Da zu erwarten war, daß mit steigender Reaktionstemperatur die Bildung des gasförmigen Chlorwasserstoffes mehr in den Vordergrund treten würde, brachten wir in einigen Versuchen Styrol und Tetrachlorkohlenstoff in verschiedenem Mischungsverhältnis bei 200° bis 220° C in einem mit Silber ausgekleideten Autoklaven zur Reaktion[2]). Der Chlorwasserstoffüberdruck betrug hier nach kurzer Reaktionsdauer, nach Abkühlen auf Zimmertemperatur bis zu 5 Atm.

[1]) Berechnet nach den Messungen von G. V. Schulz, A. Dinglinger und E. Husemann, Z. physik. Chem. (B) **43** (1939) 385. [2]) Diese Versuche wurden von G. Bremer ausgeführt.

Auf die präparativen Ergebnisse dieser Versuche soll hier nicht näher eingegangen werden. Es sei nur erwähnt, daß das Distyrol

$$C_6H_5 \cdot CH = CH - CH(CH_3) \cdot C_6H_5$$

isoliert und als Dibromid[1]) nachgewiesen wurde; auch Tristyrol wurde durch fraktionierte Destillation im Vakuum erhalten, bestand aber wahrscheinlich aus einem Gemisch von Isomeren. Es gelang nicht, ein Kondensationsprodukt zwischen Styrol und Tetrachlorkohlenstoff rein darzustellen; ein solches wurde nur im Gemisch mit Distyrol erhalten und konnte davon nicht getrennt werden.

Damit ist das Vorliegen einer Kondensationsreaktion zwischen Styrol und Tetrachlorkohlenstoff, die auch beim möglichsten Ausschluß jeder katalytischen Einwirkung vor sich geht, nachgewiesen. Weiterhin ist es wahrscheinlich, daß das Kondensationsprodukt polymerisationsfähig ist und mit dem Styrol Mischpolymerisate bildet.

War so grundsätzlich der Chemismus der Bildung der chlorhaltigen Polymerisate geklärt, so erforderte vor allem noch die starke Verkleinerung des Molekelgewichtes der Polymerisate eine weitere Untersuchung. Hier lag es nahe, das Augenmerk besonders auf den während der Reaktion gebildeten Chlorwasserstoff zu richten. Einige Anhaltspunkte über seine Rolle bei der Polymerisation geben folgende Versuche.

Tabelle 7.

Polymerisation des Styrols bei 100°. Reaktionsdauer 5 Stunden.

Zusatz Mol/l	Substanz	Umsatz %	Polymerisat spez. Viscosität 1 g/l
0		10·6	$17 \cdot 10^{-2}$
0·1	Chlorwasserstoff	3·8	$7{\cdot}2 \cdot 10^{-2}$
0·2	„	2·2	sehr niedrig polymer; enthält α-Chloräthylbenzol
0·5	Tetrachlorkohlenstoff	9·0	$5{\cdot}2 \cdot 10^{-2}$

Sie zeigen, daß Chlorwasserstoff qualitativ denselben Einfluß wie Tetrachlorkohlenstoff, nämlich Herabsetzung des Umsatzes und des mittleren Polymerisationsgrades ausübt.

In Einklang damit steht auch die alte Beobachtung von Erlenmeyer[2]), daß Styrol bei Gegenwart von konzentrierter Salzsäure beim Erhitzen auf 170° in der Hauptsache Distyrol liefert.

Quantitative Schlüsse können aus diesen Versuchen allerdings nicht gezogen werden, denn in Gemischen, die nur aus Chlorwasser-

[1]) R. Stoermer und H. Kootz, Ber. dtsch. chem. Ges. **61** (1928) 2330.

[2]) E. Erlenmeyer, Liebigs Ann. Chem. **135** (1865) 122.

stoff und Styrol bestehen, vereinigen sich die beiden Stoffe schon bei 20° mit merklicher Geschwindigkeit zu α-Chloräthylbenzol.

Durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff bei 20° in Styrol wurde nach 3 Stunden eine Konzentration von 0·2 Mol Chlorwasserstoff im Liter erreicht. Bei Aufrechterhaltung dieser Konzentration wurden in 6·5 Stunden 14% des Styrols zu α-Chloräthylbenzol umgesetzt. Durch länger fortgesetzte Zuführung von Chlorwasserstoff (3 Tage) ist es so möglich, das Styrol fast vollständig in α-Chloräthylbenzol überzuführen. Dies scheint uns für die Darstellung im Laboratorium bequemer als die Vorschrift der I.G.Farben A.G.[1]).

α-Chloräthylbenzol ($Kp._9$ 68° C) wurde rein dargestellt. Dichte und Brechungskoeffizient betragen: $d_4^{20} = 1{\cdot}0620$; $n_D^{20} = 1{\cdot}5276$; daraus die Molrefraktion 40·72; berechnet 40·41.

Es ist bei Zimmertemperatur nicht völlig beständig, sondern spaltet beim Stehen langsam etwas Chlorwasserstoff ab. Dabei werden Distyrol und niedrig-molekulare Polystyrole gebildet. Erhitzt man α-Chloräthylbenzol im zugeschmolzenen Gefäß durch 5 Stunden auf 140°, so werden 7% zersetzt; das Zersetzungsprodukt besteht zum größten Teil aus Distyrol und kleinen Mengen methanollöslichen Polymeren. Als wahrscheinlichen Mechanismus für die Chlorwasserstoffeinwirkung auf den Polymerisationsvorgang kann man also eine Katalyse mit α-Chloräthylbenzol als Zwischenstoff annehmen, doch werden noch weitere Versuche über diese Frage angestellt.

Um einen Anhaltspunkt für die Beständigkeit des α-Chloräthylbenzols bei den Bedingungen unserer Versuche mit Tetrachlorkohlenstoffzusatz zu gewinnen, wurde dieses in 1 mol. Benzollösung durch 100 Stunden auf 140° erhitzt; die Chlorwasserstoffbildung betrug nur 10%. Es kann also tatsächlich der bei der Kondensation zwischen Styrol und Tetrachlorkohlenstoff gebildete Chlorwasserstoff zum größten Teil in gebundener Form vorliegen.

Hier sei noch auf die Arbeit von G. Williams[2]) über die Rolle des Chlorwasserstoffes bei der durch Zinntetrachlorid katalysierten Styrolpolymerisation hingewiesen, die in mancher Beziehung ähnliche Ergebnisse zeigt.

Aus den mitgeteilten Versuchen ergibt sich klar, daß Tetrachlorkohlenstoff als Lösungsmittel zur kinetischen Analyse der Polymerisation des Styrols ungeeignet ist. Damit werden die Ergebnisse von H. Suess, K. Pilch und H. Rudorfer[3]), insoweit sich ihre kine-

[1]) I.G.Farben A.G. D.R.P. 646 479, C 1937, II. 1662. [2]) G. Williams, J. chem. Soc. London **1938**, 1046. [3]) H. Suess, K. Pilch und H. Rudorfer, Z. physik. Chem. (A) **179** (1937) 361.

tischen Betrachtungen auf Messungen in Tetrachlorkohlenstofflösung stützen, hinfällig. Auf die zahlreichen Irrtümer, die sich aus dem Übersehen der Reaktion zwischen Styrol und Tetrachlorkohlenstoff in der Arbeit von SUESS und Mitarbeitern ergeben, im einzelnen einzugehen, erscheint überflüssig[1]). Wir möchten aber auch hier ausdrücklich darauf hinweisen, daß, hiervon abgesehen, die Auswertung der Versuchsergebnisse bei SUESS und Mitarbeitern grundsätzlich falsch ist. Es wurde das speziell für den Primärvorgang der Polymerisation in einer Bemerkung[2]) zu einer Arbeit von G. V. SCHULZ, A. DINGLINGER und E. HUSEMANN[3]), die für diesen im wesentlichen

[1]) Anmerkung bei der Korrektur: Durch die Vermittlung der Redaktion wurde uns eine Bemerkung von H. SUESS zu unserer Arbeit vor der Drucklegung zugänglich gemacht. Herr SUESS meint, daß von zahlreichen Irrtümern, die sich aus dem Übersehen der Reaktion zwischen Styrol und Tetrachlorkohlenstoff ergeben, keine Rede sein kann. Wir sind also genötigt, entgegen unserer ursprünglichen Absicht, auf diese Irrtümer doch etwas näher einzugehen. Die SUESSsche Polymerisationskinetik wird aufgebaut auf Umsatz- und Viscositätsmessungen. Beide werden, wie sich aus unserer Arbeit ergibt (Nichtberücksichtigung des Chlorgehalts der Polymerisate, Benutzung der für die hochpolymeren Wärmepolymerisate gültigen K_m-Konstanten), falsch ausgewertet. Aus diesem falschen Umsatz und falschen Polymerisationsgrad wird ein vermeintlicher katalytischer Effekt des Tetrachlorkohlenstoffes auf Start- und Stabilisierungsreaktion berechnet, während es sich in Wirklichkeit nicht, wie Herr SUESS glaubt, um eine Tetrachlorkohlenstoff-, sondern um eine Chlorwasserstoffkatalyse des Polymerisationsvorganges handelt. Diese Tatsachen hindern aber Herrn SUESS nicht, zu erklären, daß sich gerade bei den von uns aufgedeckten komplizierten Verhältnissen, die bei der Polymerisation in Tetrachlorkohlenstoff vorliegen, leicht ein Schema finden ließe, daß zu derselben formalen Abhängigkeit der gemessenen Größen (also des falschen Umsatzes und Polymerisationsgrades) führt. Das zeigt wohl klar genug, welcher Wert einem solchen Formalismus beizumessen ist.

Weiter wird die Meinung ausgesprochen, daß auch von einer grundsätzlich falschen Auswertung der Versuchsergebnisse nicht die Rede sein kann. Zum Beleg dafür wird besonders das Buch von MOELWYN-HUGHES „The Kinetics of Reactions in Solution" zitiert. Die Übertragung der Gesetze der Gaskinetik auf Reaktionen in Lösung durch MOELWYN-HUGHES bezieht sich aber naturgemäß nur auf die gelösten Reaktionsteilnehmer; in unserem Falle gelten sie danach für die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Konzentration des Styrols; für die Stoßzahl zwischen gelöstem Stoff und Lösungsmittel wird bekanntlich ein Ausdruck abgeleitet, in den von seiten des Lösungsmittels nur dessen innere Reibung eingeht. Daher kann, wie immer man die Stichhaltigkeit dieser Ableitung beurteilen mag, das Buch von MOELWYN-HUGHES in keiner Weise zur Begründung der SUESSschen Ansätze zur Kinetik der Polymerisation in Lösung herangezogen werden.

[2]) J. W. BREITENBACH, Z. physik. Chem. (B) **45** (1939) 101. [3]) G. V. SCHULZ, A. DINGLINGER und E. HUSEMANN, loc. cit.

den von SUESS und Mitarbeitern aufgestellten Formalismus benützen, näher ausgeführt und soll hier nicht wiederholt werden. Hingegen sei es gestattet, zu der Erwiderung von SCHULZ und Mitarbeitern[1]) kurz Stellung zu nehmen.

Den wesentlichen Punkt treffen SCHULZ und Mitarbeiter, wenn sie sagen: „Andererseits ist die Behauptung BREITENBACHS, daß keine einfache Proportionalität zwischen Stoßzahl und molarer Konzentration besteht ... zumindest eine starke Übertreibung".

An dieser „starken Übertreibung" muß aber unbedingt festgehalten werden; denn die aus der kinetischen Gastheorie übernommene Stoßvorstellung und damit die Zurückführung der Stoßzahl auf molare Konzentrationen ist nur zur Beschreibung der Wechselwirkung zwischen Stoffen im Zustande der verdünnten Lösung geeignet. Man kann aber mit diesen Vorstellungen die Wechselwirkungen der Molekel reiner Flüssigkeiten und in Gemischen zweier flüssiger Stoffe nicht erklären.

[1]) G. V. SCHULZ, A. DINGLINGER und E. HUSEMANN, Z. physik. Chem. (B) 45 (1939) 105.

Bemerkungen zur Arbeit von J. W. Breitenbach und A. Maschin: Über die Polymerisation des Styrols bei Gegenwart von Tetrachlorkohlenstoff.

Von

Hans Sueß.

(Eingegangen am 20. 7. 40.)

Herrn Breitenbachs Kritik an den von Suess, Pilch und Rudorfer sowie von Suess und Springer vor etwa 4 Jahren veröffentlichten Arbeiten über die thermische Polymerisation von Styrol in Lösung macht es notwendig, zu der zwischen G. V. Schulz und Mitarbeitern und J. W. Breitenbach seit Jahren im Gange befindlichen Diskussion nunmehr auch meinerseits durch eine Bemerkung beizutragen. Ebenso wie bei der Mehrzahl der Arbeiten aus dem Markschen oder Staudingerschen Institut wurde auch in den Arbeiten von mir und meinen Mitarbeitern Gleichungen angegeben, die die Abhängigkeit der experimentell bestimmten Größen voneinander möglichst gut wiedergeben sollten. Die Gleichungen ergaben sich — zum Unterschied von denen in zahlreichen anderen Arbeiten auf diesem Gebiet — zwangsläufig aus den Meßergebnissen[1]). Ebenso zwangsläufig und trivial lassen sich aus diesen Gleichungen bei Annahme der einfachsten Voraussetzungen Schlüsse über die Kinetik der Teilreaktionen ablesen. Daß diese einfachsten Voraussetzungen nicht zutreffen, ergibt sich aus den Versuchen von Schulz, Dinglinger und Husemann mit Benzoylperoxyd und freien Radikalen. Diese Tatsache ergibt sich jedoch nicht aus der von Breitenbach und Maschin gefundenen Reaktion von Styrol mit Tetrachlorkohlenstoff. Abgesehen davon, daß sich die von mir angegebenen Gleichungen aus zahlreichen Messungen auch mit anderen Lösungsmitteln ergeben, ließe sich, gerade bei den komplizierten Verhältnissen, die bei der Polymerisation von Styrol in Tetrachlorkohlenstoff vorliegen, leicht

[1]) Wenn Schulz und Mitarbeiter, wie Breitenbach meint, „im wesentlichen den von Suess aufgestellten Formalismus benutzen", so kommt das daher, daß ihre Meßergebnisse mit den unseren übereinstimmen. Die Grundlagen des „Formalismus" hat vermutlich Herr Schulz sowie auch ich den klassischen Arbeiten über Reaktionskinetik von Bodenstein u. a. entnommen.

eine entsprechende Deutung der formalen Abhängigkeit der bei Tetrachlorkohlenstoff gemessenen Größen finden[1]). Von „zahlreichen Irrtümern, die sich aus dem Übersehen der Reaktion zwischen Styrol und Tetrachlorkohlenstoff ergeben" sowie von einer „grundsätzlich falschen Auswertung der Versuchsergebnisse" kann daher keine Rede sein.

Eine prinzipielle Frage, die die letzten Zeilen der Arbeit BREITENBACHS, sowie seine Bemerkung zur Arbeit von SCHULZ, DINGLINGER und HUSEMANN berührt, bedarf noch eines Hinweises: Was die Frage der Anwendbarkeit der Gesetze der Gaskinetik betrifft, so verweise ich auf das Buch von MOELWYN-HUGHES: „The Kinetics of Reactions in Solutions"[2]) (Oxford 1933) und auf die Kritik, die es seit seinem Erscheinen erfahren hat. Ohne auf das Allgemeine einzugehen, erscheint es mir im speziellen Falle der Polymerisationskinetik durchaus gerechtfertigt, die von MOELWYN-HUGHES vorgenommene Übertragung der Gesetze der Gaskinetik auf Reaktionen in Lösung beizubehalten, da man hier sowieso auf grobe Näherungen angewiesen ist. Besonderes Erstaunen erweckt die Feststellung BREITENBACHS, daß „die aus der kinetischen Gastheorie übernommene Stoßvorstellung nur zur Beschreibung der Wechselwirkung zwischen Stoffen im Zustande der verdünnten Lösung geeignet ist." Ich sehe nicht, wieso z. B. bei einer Mischung von Kohlenwasserstoffen — um solche handelt es sich im vorliegenden Falle vorzugsweise — die Konzentration Einfluß auf die Anwendbarkeit gaskinetischer Vorstellungen besitzen kann.

Weitere ergänzende Bemerkungen zu den Ausführungen von Herrn BREITENBACH erscheinen mir wegen des geringen allgemeinen Interesses, das die Einzelheiten der diskutierten Fragen beanspruchen, nicht gerechtfertigt. Ich beabsichtige aus diesem Grunde auch nicht, die Diskussion in Zukunft fortzusetzen.

---

[1]) Anmerkung bei der Korrektur: Die bei Berücksichtigung des Chlorgehaltes der Polymerisate notwendigen Korrekturen der numerischen Einzelwerte lassen wohl das Gesamtbild des Reaktionsverlaufes unberührt.

[2]) Anmerkung bei der Korrektur: Siehe insbesondere S. 152.

Die Mischungslücke des Systems Aceton—Schwefelkohlenstoff.

Von

K. Clusius und **W. Ringer.**

(Mit 2 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 31. 7. 40.)

Bei Versuchen über die Mischungswärme von Aceton und Schwefelkohlenstoff wird unterhalb $-50°$ C eine Mischungslücke aufgefunden und genauer ausgemessen. Die obere kritische Lösungstemperatur liegt bei $-51{\cdot}3_8°$ C und 66·2 Mol-% CS_2.

Vermischt man Aceton mit Schwefelkohlenstoff, so tritt eine deutliche Abkühlung ein. Der Wärmeeffekt beträgt bei Zimmertemperatur $-5{\cdot}0$ cal/g für die äquimolekulare Mischung und gehört mit zu den größten bekannten negativen Mischungswärmen. Wir interessierten uns für die Temperaturabhängigkeit dieses Effektes und verfolgten in einer einfachen Versuchsanordnung die Größe der Abkühlung, wenn die Ausgangstemperatur vor der Vermischung tiefer und tiefer gewählt wurde. Dabei stellte sich heraus, daß die beiden Flüssigkeiten, die ja recht tiefliegende Schmelzpunkte haben, keineswegs beliebig mischbar sind. Unterhalb von $-50°$ C stießen wir auf eine ausgeprägte Mischungslücke, die einer genaueren Untersuchung wert war, zumal bisher keine Mischungslücken bei so tiefen Temperaturen aufgefunden worden sind.

Wir benutzten das synthetische Verfahren zur Aufsuchung der Löslichkeitskurve. Dabei wird eine Mischung bekannter Zusammensetzung in eine Ampulle eingeschmolzen und diese solange abgekühlt, bis Entmischung auftritt. Da wir die Flüssigkeiten im Vakuum zusammenbrachten, ist der Druck in den Ampullen durch den jeweiligen Dampfdruck der Mischung festgelegt und in unserem Falle stets kleiner als der Atmosphärendruck.

Bei den notwendigen Vorversuchen wurden wir bald darauf aufmerksam, daß die Verwendung reinster, trockener Ausgangssubstanzen angezeigt war. Sonst erhielt man einen sehr merkwürdigen Verlauf für die Löslichkeitskurve, indem statt der gewöhnlichen, parabolischen Krümmung gegen die Molenbruchachse ein S-förmiger Kurvenzug beobachtet wurde, der vielleicht mit der Abscheidung

eines Kryohydrats aus den schwefelkohlenstoffreichen Gemischen zusammenhing[1]). Nach gehöriger Reinigung und Trocknung der Substanzen verschwand diese Anomalie.

A. Reinigung der Substanzen und Füllung der Ampullen.

1. Schwefelkohlenstoff: Zur Reinigung wurde reinstes Ceresin im Verhältnis 1:12 in Schwefelkohlenstoff eingetragen und letzterer in einer ungefetteten Schliffapparatur in eine eisgekühlte Doppelhahnampulle D (siehe Abb. 1) abdestilliert. Die Flüssigkeit trat dabei durch den Schliff S und den Hahn H_1 ein, während der Hahn H_2

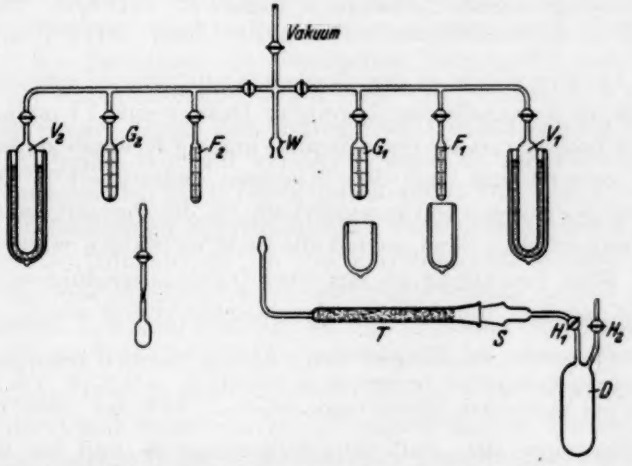

Abb. 1. Anordnung zur luft- und feuchtigkeitsfreien Füllung der Ampullen mit Aceton—Schwefelkohlenstoffmischungen bestimmter Zusammensetzung.

mit einem Trockenrohr verschlossen war. Vor Aufsammlung der Hauptfraktion wurde ein reichlicher Vorlauf abgetrennt, so daß der Schwefelkohlenstoffdampf die Anordnung gründlich ausgespült hatte. Diese Behandlung mit Ceresin wurde mit dem Destillat nochmals vorgenommen. Die Hähne wurden erst nach Beendigung der zweiten Destillation mit Apiezonfett gedichtet.

---

[1]) Eine ähnliche S-förmige Kurve fand Guthrie beim System Triäthylamin—Wasser [Phil. Mag. (5) 18 (1884) 500], was später von Rothmund [Z. physik. Chem. 26 (1898) 433] berichtigt wurde. Vermutlich haben auch hier Verunreinigungen, also das Vorliegen eines zum mindesten ternären Systems, den anomalen Verlauf vorgetäuscht; doch sind in keinem Falle die wahren Ursachen der Anomalie aufgedeckt worden.

Der Inhalt der Ampulle wurde dann in flüssiger Luft ausgefroren und nach Vorsetzen des in Abb. 1 gezeichneten P_2O_5-Trockenrohres T durch einen Normalschliff mit dem Kreuzstück der Vakuumanlage verbunden. Nach mehrmaligem Abpumpen von Luft und Schwefelkohlenstoffdampf wurde D auf eine Temperatur von etwa $-50°$ C gebracht und eine genügende CS_2-Menge in die aus braunem Glase verfertigte Vorratsflasche V_1, die mit flüssiger Luft gekühlt war, überdestilliert. Die Destillation verlief sehr langsam und nur 100 cm³ gingen in 27 Stunden über, so daß die Trocknung vollkommen war.

Siedetemperatur der Hauptfraktion $+44{\cdot}2°$ C bei 719·5 mm *Hg*.
Erstarrungstemperatur beobachtet in Ampulle 17: $-111{\cdot}5_3°$ C. TIMMERMANS gibt 1925 für den Schmelzpunkt $-111{\cdot}6°$ C, 1927 dann $-111{\cdot}8°$ C an[1]).

2. Aceton wurde in der gleichen Anordnung in entsprechender Weise in die Vorratsflasche V_2 gefüllt. Dazu wurde 1 l reines Aceton mit einer Lösung von 4 g Permanganat und 6 g Kristallsoda in 100 cm³ Wasser versetzt und nach dem Absetzen abdestilliert[2]). Diese Behandlung des Acetons wurde wiederholt, bis die Permanganatfarbe in der Lösung erhalten blieb, so daß alle leicht oxydablen Stoffe beseitigt waren. Eine Trocknung ist nur über frisch ausgeglühtem Kaliumcarbonat möglich, mit dem das Trockenrohr gefüllt wurde.

Siedetemperatur der Hauptfraktion $+54{\cdot}5°$ C bei 718·75 mm *Hg*.
Erstarrungstemperatur beobachtet in Ampulle 1: $-94{\cdot}8_2°$ C. Die Literaturwerte für den Acetonschmelzpunkt liegen zwischen $-94{\cdot}3°$ und $-94{\cdot}6°$ C.

3. Es zeigte sich, daß Schwefelkohlenstoff- und bis zu einem gewissen Grade auch Acetondampf bei ihrem Sättigungsdruck bei Zimmertemperatur im Hahnfett allmählich löslich waren und es langsam verflüssigten; die Hähne wurden dann undicht und die Substanzen verunreinigt. Zur Vermeidung dieser Schwierigkeit genügte es, die Vorratsampullen V_1 und V_2 stets durch Eis auf 0° abzukühlen. Der Partialdruck war dann so weit erniedrigt, daß die erwähnten Störungen nicht mehr auftraten.

An die CS_2- bzw. $(CH_3)_2CO$-Behälter schließen sich, wie Abb. 1 zeigt, die Pyknometer G_1 bzw. G_2 und F_1 bzw. F_2 an. Die Pyknometer G sind in 0·1 cm³, die Pyknometer F in 0·01 cm³ geteilt. In die Pyknometer können die Versuchssubstanzen einkondensiert und dann passende Mengen durch Verdampfen entnommen werden. Die

[1]) J. TIMMERMANS, Comm. Leid. Suppl. 51 b und 64 a. [2]) Siehe z. B. C. WEYGAND, Organisch-chemische Experimentierkunst. Leipzig, Verlag J. A. Barth 1938.

Herstellung der ungefähr gewünschten Mischung ist dadurch bei völligem Luftabschluß möglich. Die Feststellung der genauen Zusammensetzung geschieht mit einer einfachen Wägepipette, die auf Abb. 1 links unten angegeben ist. Sie wird leer gewogen und dann an den Schliff *W* angesetzt. Die Rückwägung geschieht einmal nach dem Einfüllen des Schwefelkohlenstoffes, sowie nochmals im abgeschmolzenen Zustande nach der endgültigen Füllung mit Aceton.

B. Versuchsanordnung.

1. Der Thermostat mußte so eingerichtet werden, daß man seine Temperatur rasch oder langsam steigern und auch senken konnte. Wir benutzten ein versilbertes Dewargefäß aus Hartglas von 10 cm Innenweite und 20 cm Tiefe mit Sichtstreifen von 4 cm und 2 cm Breite. Durch den breiten Schlitz ließen sich die Vorgänge in den Ampullen sehr gut verfolgen, wenn sie mit diffusem Licht durch den schmalen Spalt beleuchtet wurden. Das Gefäß wurde mit einem filzbekleideten Sperrholzdeckel verschlossen, durch den ein gläserner Zentrifugalrührer in die Badflüssigkeit tauchte. Die im Deckel liegende Stopfbüchse war elektrisch heizbar, so daß selbst bei den tiefsten Temperaturen das Öl der Lagerung dünnflüssig blieb. Die Ampullen wurden mittels einer ringförmigen Fassung, die zwei Achsstummel trug, in einen Kupferdrahtbügel schwenkbar eingehängt. Der Kupferbügel selbst war zur Verminderung der Wärmezuleitung an einem gläsernen Halter angeschmolzen. Durch einen hakenförmigen Glasstab konnten die Ampullen leicht hin und her gekippt werden, so daß ihr Inhalt gut durchmischt wurde.

Als Badflüssigkeit diente bis $-70°$ C Methylalkohol und für noch tiefere Temperaturen natriumtrockner Petroläther. Der Methylalkohol wurde durch Einwerfen von fester Kohlensäure und der Petroläther nach einiger Vorkühlung mit Kohlensäure durch flüssigen Stickstoff abgekühlt. Der Stickstoff wurde dazu in ein Jenaer Glasrohr eingegossen, das in die Badflüssigkeit tauchte. Ein geeignet gestalteter Trichter verhinderte, daß die aufsiedende Flüssigkeit herausgeschleudert wurde. Die thermische Isolierung war so gut, daß bei $-70°$ die Temperatur in etwa $^3/_4$ Stunden nur um 1° anstieg. Um schnellere Temperaturänderungen zu ermöglichen, was zuweilen wünschenswert war, wurde noch eine glasisolierte elektrische Heizvorrichtung eingebaut.

Hier mag eine Beobachtung über das Verhalten des Methylalkohols beim Abkühlen mit festem Kohlendioxyd Platz finden. An sich würde man eine Kontraktion des Flüssigkeitsvolumens infolge der Temperaturerniedrigung erwarten. Tatsächlich tritt aber eine beträchtliche Volumenzunahme durch die Auflösung von CO_2 ein. Dabei wird die scheinbare Wärmekapazität des Bades gegenüber Temperaturerhöhungen außerordentlich vergrößert, da sie noch die Verdampfungswärme des gelösten CO_2 umfaßt, indem sich bei jeder Temperatur der CO_2-Partialdruck von etwa 1 Atmosphäre einzustellen sucht. Dieser stabilisierende Einfluß kann sich allerdings nur bis etwa $-80°$ geltend machen, weil dann CO_2 als fester Bodenkörper auftritt. Im Einklang damit zeigen Methylalkoholbäder, die mit flüssigem Stickstoff bis $-80°$ C vorgekühlt sind, bei der freiwilligen Erwärmung viel größere Gänge als solche, die durch Einwerfen und Auflösen von CO_2 hergerichtet wurden.

2. Besondere Aufmerksamkeit wurde einer einwandfreien Temperaturmessung mittels eines Platinwiderstandsthermometers gewidmet. Ein 2·20 m langer, physikalisch reiner *Pt*-Draht von 0·04 mm Stärke war auf ein Glimmerkreuzchen aufgewickelt und in eine dünnwandige, später mit Wasserstoff gefüllte Glasbirne eingeschmolzen. Die Reproduzierbarkeit des Thermometers war nach dem Altern ausgezeichnet. Bei einem Nullwiderstand von rund 234 Ohm lagen die Abweichungen vor und nach einer Meßreihe bei 2 bis $3 \cdot 10^{-3}$ Ohm. Der Platindraht wurde öfter am Eispunkt kontrolliert und durch NH_3-, *HCl*- und O_2-Dampfdruckthermometer geeicht.

C. Ergebnisse.

1. Bei der Abkühlung der Ampullen wurde durch häufiges Stürzen stets eine gute Durchmischung und ein guter Temperaturausgleich im Gemisch angestrebt. Jeder Punkt, bei dem Entmischung erfolgte, wurde in wiederholten Versuchen reproduziert. Durch immer langsameres Annähern an die jeweilige Temperatur wurde schließlich der wahre Entmischungspunkt möglichst genau erfaßt. In sämtlichen Ampullen traten beim raschen Abkühlen weißliche Wolken und feine Tröpfchen auf, die aber leicht wieder in Lösung gingen, solange man sich oberhalb der eigentlichen Entmischungstemperatur befand. In der Nähe des kritischen Lösungspunktes ließ sich die Entmischung sehr gut verfolgen und auf $\pm 0·02°$ C reproduzieren. Sie wurde aber um so weniger prägnant, zu je kleineren bzw. höheren CS_2-Konzentrationen man fortschritt.

2. In dem Konzentrationsbereich von 2·13 bis 8·10 Mol-% Schwefelkohlenstoff trat beim Abkühlen — offenbar nach vorangehender trotz

heftigen Schüttelns starker Unterkühlung — schlagartig Erstarrung des gesamten Ampulleninhaltes ein. Die hierbei gefundenen Temperaturen ließen sich auf etwa $\pm 0{\cdot}5°$ reproduzieren. Während bei 2·13 und 4·03 Mol-% CS_2 eine Entmischung nicht mit Sicherheit festzustellen war, geht bei 8·10 Mol-% die Entmischung mit der Kristallisation Hand in Hand. Man konnte hier nämlich sehr gut beobachten, daß beim Abkühlen plötzlich Entmischung stattfand, der aber sofort die Kristallisation folgte. Offenbar wurde die Unterkühlung durch die Entmischung aufgehoben. Zwischen den acetonreichen Kristallen lagen dann kleine Schwefelkohlenstoffkügelchen eingebettet. Da nach allen vorliegenden Erfahrungen die gegenseitige Löslichkeit zweier Flüssigkeiten keine meßbaren Unterkühlungseffekte zeigt, liefern also die Ampullen mit 2·13 und 4·03 Mol-% CS_2 keine Punkte der Löslichkeitskurve, während das Versuchsrohr mit 8·10 Mol-% ihr bereits angehört, wenn sich die Beobachtung auch auf den unterkühlten Zustand bezieht.

Die vier nächsten Ampullen zwischen 16·11 und 41·55 Mol-% CS_2 zeigten beim langsamen Annähern an den Entmischungspunkt einen ganz feinen Tröpfchenregen von schwefelkohlenstoffreicher Phase, die sich aus dem gesamten Ampulleninhalt ausschied und nach unten sank. Als Entmischungskriterium wurde hier die Ausbildung eines Tröpfenschleiers angenommen.

Bei 52·61 Mol-% CS_2 zeigten sich zum erstenmal Anzeichen einer kritischen Opalescenz, die bei 64·32 Mol-% CS_2 am stärksten ausgebildet und bei 76·67 Mol-% CS_2 fast wieder verschwunden war. Kurz nach dem Auftreten der Opalescenz tritt die Entmischung unter deutlicher Ausbildung von zwei Schichten ein.

Bei den Ampullen von 86·47 Mol-% bis 93·72 Mol-% CS_2 treten bei der Abkühlung ganz leichte Trübungen ein — vermutlich ein letzter Rest der eingangs erwähnten störenden Erscheinung. Beim Unterschreiten der Entmischungstemperatur verschwand die trübende Substanz, und zwar nicht durch Auflösung, sondern durch Ansammlung in der Phasengrenzschicht, die dadurch wie mit feinem Staub bedeckt aussah. In diesem Konzentrationsbereich war die Entmischung am schwierigsten zu erkennen. Als Merkmal für die Erreichung der richtigen Temperatur wurde das Auftreten einer allgemeinen leichten Trübung angenommen, die bei weiterer geringer Abkühlung zwei Schichten lieferte. Diese zusätzliche Abkühlung wurde deshalb vorgenommen, weil sich der Zustand der Trübung als sehr stabil erwies

und selbst nach längerem Warten zu keiner sichtbaren Tröpfchenbildung führte, offenbar aber doch das erste Stadium der Entmischung darstellte.

Bei den Ampullen mit 98·83 und 100 Mol-% CS_2 traten wieder Unterkühlungserscheinungen auf, die zu plötzlichem Erstarren des Inhaltes führten. Abkühlen in Gegenwart von Kristallkeimen ergab bei −109·35° ein Anwachsen der Acetonflitter, die in der Schwefelkohlenstoffphase langsam aufstiegen. Bei −111·7° fand rasche Kristallisation des restlichen Schwefelkohlenstoffes um die Acetonkristalle als Keimpunkte statt.

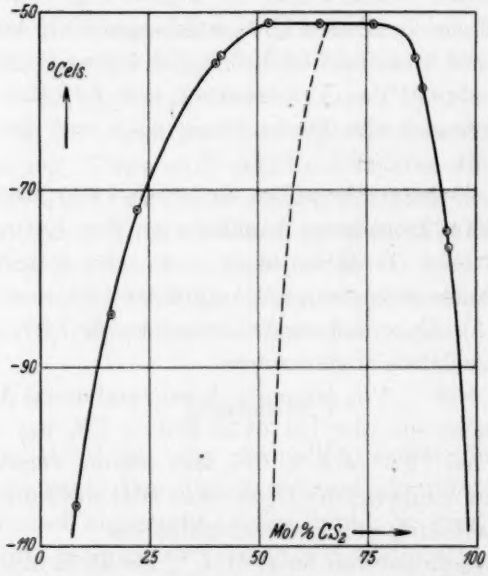

Abb. 2. Mischungslücke im System Aceton—Schwefelkohlenstoff; der „geradlinige" Durchmesser gestrichelt. Der ohne Meßpunkt eingezeichnete Verlauf der Mischungslücke in der Schwefelkohlenstoffecke ergibt sich aus dem Befund an Ampulle 16.

3. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 und Abb. 2 zusammengestellt. Man sieht, daß die Kurve unsymmetrisch verläuft, indem die Mischungslücke auf der Schwefelkohlenstoffseite größer ist als in der Acetonecke. Ein analoges Verhalten zeigen übrigens auch die Systeme Schwefelkohlenstoff—Methylalkohol bzw. Äthylalkohol[1]).

[1]) Siehe z. B. E. C. McKelvy und D. H. Simpson, J. Amer. chem. Soc. 44 (1922) 105.

Tabelle 1. Mischungslücke im System Aceton—Schwefelkohlenstoff.

Ampulle	Gew.-% CS_2	Mol-% CS_2	Temp. ° C	Bemerkungen
1	0·00	0·00	— 94·8$_2$	Schmelzpunkt für reines Aceton, unterkühlbar bis — 106·0$_5$ °.
2	2·77	2·13	— 95·9$_7$	Keine Punkte der Löslichkeitskurve, spontane Kristallisation nach Unterkühlung bis — 111·2 °
3	5·21	4·03	— 96·6$_9$	bzw. — 113·8 °; bei den angegebenen Temperaturen schmilzt gerade alles wieder.
4	10·36	8·10	— 105·6$_0$	Entmischungspunkt gefolgt von spontaner Kristallisation.
5	20·10	16·11	— 84·0$_5$	
6	27·29	22·26	— 72·4$_1$	Entmischung durch Ausscheidung der schwefelkohlenstoffreichen Phase in feinen Tröpfchen.
7	47·18	40·53	— 55·7$_6$	
8	48·24	41·55	— 54·9$_4$	
9	59·69	52·62	— 51·2$_2$	Sehr schwache kritische Opalescenz.
10	70·26	64·32	— 51·3$_8$	Sehr kräftige kritische Opalescenz.
11	81·16	76·67	— 51·3$_8$	Sehr schwache kritische Opalescenz.
12	89·33	86·47	— 55·4$_1$	Trübung durch Abscheidung acetonreicher Phase, dann Bildung zweier deutlicher Schichten.
13	90·65	87·91	— 58·6$_1$	
14	94·81	93·31	— 74·5$_8$	
15	95·13	93·72	— 76·4$_6$	
16	98·96	98·83	— 111·7$_4$	Kristallisation, kein Punkt der Löslichkeitskurve.
17	100·00	100·00	— 111·5$_3$	Schmelzpunkt von reinem Schwefelkohlenstoff (unterkühlbar bis — 121·7 °).

Daher fällt auch die Abweichung von der „Geradlinigkeit" des Durchmessers, der gestrichelt eingezeichnet ist, besonders auf. Immerhin gelangt man durch Verlängerung dieser Kurve zu einer bündigen Aussage über den oberen kritischen Lösungspunkt und findet ihn zu 66·2 Mol-% CS_2 bei —51·38° C.

4. Mit der Auffindung der hier bezeichneten Mischungslücke hängt eine Beobachtung zusammen, die Duclaux bereits vor 30 Jahren mitgeteilt hat[1]). Dieser Forscher baute eine Art Mischungskältemaschine, indem er durch zwei dünne Rohre, die in ein weiteres eingeschoben waren, zwei verschiedene Flüssigkeiten strömen ließ, die am Ende austraten und sich mischten, worauf das Gemisch in dem Spalt zwischen dem weiten und den engen Rohren im Gegenstrom zurücklief. Mit Schwefelkohlenstoff und Aceton erhielt er so an der

[1]) J. Duclaux, C. R. Acad. Sci. Paris **151** (1910) 715.

Mischungsstelle eine Temperatursenkung bis $-48°$ C, also bis dicht über die kritische Lösungstemperatur. DUCLAUX erkannte allerdings nicht, daß eine weitere Temperatursenkung bei seinen Versuchen nur infolge des Auftretens einer Mischungslücke ausblieb.

5. Übrigens ist nach allgemeinen thermodynamischen Prinzipien das Auftreten von Entmischungserscheinungen mit sinkender Temperatur für Gemische mit negativer Mischungswärme am ehesten zu erwarten. Die Existenz von Mischungslücken ist daher bei solchen Systemen besonders wahrscheinlich, deren Komponenten, wie im vorliegenden Falle, tiefe Schmelzpunkte aufweisen. Das Gemisch kann dann über einen großen Temperaturbereich untersucht werden, ehe die Erstarrung dem flüssigen Zustande ein Ende setzt.

München, Physikalisch-Chemisches Institut der Universität.

Aufruf für Bewerber um ein Stipendium aus der „VAN 'T HOFF-Stiftung" zur Unterstützung von Forschern auf dem Gebiete der reinen oder angewandten Chemie.

Im Zusammenhang mit den Vorschriften der „VAN 'T HOFF-Stiftung", gegründet am 28. Juni 1913, wird folgendes zur Kenntnis der Interessenten gebracht:

Die Stiftung, welche in Amsterdam ihren Sitz hat und deren Verwaltung bei der Königlichen Niederländischen Akademie der Wissenschaften liegt, hat den Zweck, jedes Jahr vor dem 1. März aus den Zinsen des Kapitals an Forscher auf dem Gebiete der reinen oder angewandten Chemie Unterstützung zu gewähren. Reflektanten haben sich vor dem dem oben erwähnten Datum vorangehenden 1. November anzumelden bei der Kommission, welche mit der Festsetzung der Beträge beauftragt ist.

Die Namen derjenigen, welchen eine Unterstützung gewährt worden ist, werden öffentlich bekanntgemacht. Die Betreffenden werden gebeten, einige Exemplare ihrer diesbezüglichen Arbeiten der Kommission zuzustellen. Sie sind übrigens völlig frei in der Wahl der Form oder des Organs, worin sie die Resultate ihrer Forschungen zu veröffentlichen wünschen, wenn nur dabei mitgeteilt wird, daß diese Untersuchungen mit Unterstützung der „VAN 'T HOFF-Stiftung" ausgeführt worden sind.

Die für das Jahr 1941 verfügbaren Gelder belaufen sich auf ungefähr 900 holländische Gulden. Bewerbungen sind eingeschrieben per Post, mit detaillierter Angabe des Zweckes, zu welchem die Gelder (deren Betrag ausdrücklich anzugeben ist) benutzt werden sollen, und der Gründe, weshalb die Betreffenden eine Unterstützung beantragen, zu richten an: „Het Bestuur der Koninklijke Nederlandsche Akademie van Wetenschappen, bestemd voor de Commissie van het ‚VAN 'T HOFF-Fonds', Trippenhuis, Kloveniersburgwal, te Amsterdam". Die Bewerbungen müssen vor dem 1. November 1940 eingelaufen und in lateinischen Buchstaben geschrieben sein. Anfragen für Lebensunterhalt oder für die Bezahlung von etwaigen Mitarbeitern können nicht berücksichtigt werden.

Die Kommission der „VAN 'T HOFF-Stiftung"

J. P. WIBAUT, Vorsitzender.

P. E. VERKADE, Schriftführer.

Bücherschau.

U. Dehlinger, Chemische Physik der Metalle und Legierungen in „Physik und Chemie und ihre Anwendungen in Einzeldarstellungen". Band III. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. 1939. XI, 174 S. mit 41 Abb. 10.40 RM., geb. 12.— RM.

Weit über den Kreis der konstruierenden Techniker hinaus finden die Metalle und Legierungen als eine der wichtigsten Gruppe der Festkörper heute auch das ernste Interesse der experimentell und theoretisch arbeitenden Physiker. Wenn hierdurch auch schon sehr wesentliche, vor allem auch die praktische Verwendung betreffende Fortschritte erwachsen sind, so sind wir heute doch noch weit entfernt von einer klassischen Vollendung der Metallkunde. Das vorliegende Buch des bekannten Thermodynamikers kann daher auch keine abgeschlossene theoretische Metallkunde, sondern nur einen Bericht über den augenblicklichen Stand der vom Verfasser selbst sehr wesentlich geförderten theoretischen Durchdringung des großen vorliegenden Erfahrungsmaterials über Gitterbau, Zustandsdiagramme, Diffusion und Reaktion im festen Zustand bringen.

Der Stoff ist folgendermaßen gegliedert: In einem kurzen einleitenden Kapitel wird eine Übersicht über die Untersuchungsverfahren gegeben. Der folgende erste Hauptteil „Gleichgewichtszustände" enthält die thermodynamische Analyse von Zustandsdiagrammen, die Elektronenverteilung in metallischen Elementen und Legierungen und den Ferromagnetismus. Der zweite Hauptteil „Kinetik" bringt Diffusion und Ausscheidung, Umwandlungen und schließlich andeutungsweise auch Plastizität.

Die Anforderungen an den Leser sind nicht ganz einfach. Außer der Bewanderung in der physikalischen Chemie werden auch die im Rahmen der Theorien erörterten experimentellen Tatsachen vielfach als bekannt vorausgesetzt.

Alle auf dem Metallgebiet forschend Tätigen werden das Erscheinen des Dehlingerschen Buches sehr lebhaft begrüßen. Es ist aber auch dem interessierten Praktiker, der sich über den heutigen Stand der „Chemischen Physik der Metalle" unterrichten will, sehr zu empfehlen.

Druck und Ausstattung des Bandes sind vorzüglich. Der Preis ist niedrig.

E. Schmid.

W. Späth, Physik und Technik der Härte und Weiche. Berlin: J. Springer 1940. 240 S. Mit 214 Abb. Geh. 18.— RM., geb. 19.50 RM.

Ziel dieses Buches ist es, wie aus dem Vorwort des Verfassers hervorgeht, einen Weg zum Begriff der Härte zu suchen und die Frage zu beantworten, ob die Härte nicht durch einen Umkehrwert — durch die „Weiche" — ersetzt werden kann, oder ob die Begriffe Härte und Weiche als gleichberechtigt nebeneinander gestellt werden können.

Ausgehend von der Erläuterung der drei Grundbegriffe Formänderungswiderstand, Verfestigung und Dämpfung werden im zweiten Teilabschnitt des Buches die gebräuchlichsten Härteprüfverfahren und Makro-Härteprüfeinrichtungen beschrieben; nicht berücksichtigt sind in dieser Zusammenstellung die Mikro-

Härteprüfer. Ausführlich wird im dritten Teil „Physik der Härte" die Frage erörtert, ob die heutigen Härtekennwerte, die den praktischen Anforderungen bei der Abnahme und Werkstoffüberwachung völlig genügen, dem Begriff und Wesen der Härte gerecht werden. Der Verfasser verwirklicht hierbei den Leitgedanken des Buches, das Problem „Härte" unter Loslösung von heute allgemein anerkannten Grundanschauungen zu betrachten und gibt für die verschiedenen Meßverfahren jeweils eine neue Begriffsbestimmung der Härte. Beispielsweise wird für den Kugeldruckversuch als Härte das Verhältnis spezifische Flächenbeanspruchung zu bleibender Verformung eingeführt; dies bedeutet nun, daß die neue Härte $\mathfrak{H}$ sich als Verhältnis von Brinellhärte H zu Eindrucktiefe t darstellen läßt, und zwar ist ihre Dimension $\frac{\mathrm{kg/mm^2}}{\mathrm{mm}}$ oder $\mathrm{kg/mm^3}$. Für den neueingeführten Begriff der Weiche $\mathfrak{W} = t/H$ ergibt sich als Umkehrung der neuen Härte $\mathfrak{H}$ die Dimension $\mathrm{mm^3/kg}$.

Neben der Schwierigkeit einer Deutung der Dimensionsgröße der neuen Härte $\mathfrak{H}$ — gegeben durch das Verhältnis von Belastung zu Volumen — kommt als weitere Schwierigkeit hinzu, daß in der vorgeschlagenen „neuen Härte" die mit den üblichen Meßfehlern behafteten Härtewerte und die aus Kugel- und Eindruckdurchmesser rechnungsmäßig ermittelten Eindrucktiefen eingehen. Dies kommt unter anderem besonders deutlich in den Fällen zum Vorschein, bei denen vom Verfasser zur Umrechnung von Härtewerten aus Schrifttumsangaben lediglich die durch zahlreiche Versuchspunkte gezeichnete mittlere Ausgleichskurve benutzt wird (z. B. Bild 192/193, 209/210), so daß die Größe des Streubereiches beispielsweise für die Meßreihe Dehnung—Härte (Bild 209) nach der Umrechnung nicht hervortritt, sondern daß vielmehr von dem Leser die Abhängigkeit Dehnung—Weiche (Bild 210) als verhältnismäßig eindeutige Gesetzmäßigkeit angesehen werden muß. Ein Vorteil der vorgeschlagenen neuen Härte ist nur denkbar, wenn es gelingt, die durch die Eindrucktiefe eingeführte Verformung in Beziehung zu der beim Eindruckversuch auftretenden Gesamtverformung zu bringen. Welche Schwierigkeiten dieser Ideallösung entgegenstehen, geht aus dem Abschnitt „Kalthärtung" hervor, in dem die Vorgänge beim Eindruck und die Kalthärtung durch Verformung besprochen werden. Auf die Einführung des Begriffes „Weiche" als Umkehrwert der Härte kann meines Erachtens verzichtet werden, da einmal die Begriffe Härte und Weiche nur relativ zu werten sind und da zum anderen bei der schaubildlichen Auswertung die Ordinatenkennzeichnung durch die Werte $1/H$ bzw. $1/\mathfrak{H}$ als ausreichend anzusehen ist.

In dem Abschnitt „Sonderprüfungen" wird auf die Härtebestimmung von heute immer wichtiger werdenden Rohstoffen wie Kautschuk, Buna, Kunststoff und Holz unter Berücksichtigung des Einflusses der Nachwirkung, der Temperatur und des elastischen Verformungsanteiles näher eingegangen; gegenüber Stahl ist der letztere Einfluß bei diesen Werkstoffen von nicht mehr zu vernachlässigender Größe. Insbesondere am Beispiel der Härteprüfung von Gummi und Kunststoffen wird die Notwendigkeit ersichtlich, eine genaue Definition der Härtebestimmung zu geben, da bei diesen Werkstoffen die Vorgänge beim Eindruckversuch — gekennzeichnet durch elastische und plastische Verformungen — in starkem Maße die Versuchsergebnisse beeinflussen. Die Abschnitte 7 und 8 mit den Kennzeichnungen „Härte und andere Werkstoffeigenschaften" und „Die Härte im Rahmen der Werkstoffprüfung" bilden den Abschluß des Buches.

Wenn auch nicht unerwähnt bleiben darf, daß das in dem vorliegenden Buch behandelte Gebiet in verschiedenen Einzelfragen noch durch ausgedehnte Versuchsreihen ergänzt werden muß, so gebührt dem Verfasser Dank, durch die Zusammenstellung des Buches erneut die Werkstofforschung auf Unklarheiten bei der heute üblichen Härtebestimmung sowie Deutung und Auswertung von Härteversuchen hingewiesen zu haben. Als bemerkenswert hervorzuheben ist in diesem Zusammenhang der Vorschlag des Verfassers, die Härteprüfung von metallischen und nichtmetallischen Werkstoffen — in ähnlicher Weise wie die Zerreißprüfung — unter Benutzung eines Spannungs-Verformungs-Schaubildes durchzuführen. Zu beachten sind ferner die Bemühungen des Verfassers, die Werkstoffdämpfung als verbindende Grundgröße in den Betrachtungen der verschiedenen Verfahren der Werkstoffprüfung herauszustellen. *M. Hempel.*

W. Hanle, Künstliche Radioaktivität und ihre kernphysikalischen Grundlagen. Jena: Gustav Fischer 1939. 114 S. Mit 40 Abb. im Text und 7 farbigen Tafeln. Kart. 12.— RM.

Seit die Physik der künstlich radioaktiven Substanzen dem Biologen die Verfolgung der Wanderungs- und Anbaugeschwindigkeit von Atomen im lebenden Körper ermöglicht, seit sie dem Chemiker empfindliche Indikatoren für Austauschprozesse verspricht und dem Mediziner neue radioaktive Strahler liefert (*N*, *P*), welche in vieler Hinsicht dem Radium vorzuziehen sind, wird bei einem weiteren Kreis von Naturwissenschaftlern der Wunsch nach einer auch für Nichtphysiker verständlichen Einführung in die Kernphysik und einer Übersicht über ihre Möglichkeiten bestehen. Einem solchen Bedürfnis kommt das Buch von HANLE entgegen.

Entsprechend seiner besonderen Aufgabe behandelt es die heutigen Vorstellungen vom Kernbau und die experimentellen Methoden seiner Erforschung sehr knapp und geht dann zu einem Bericht über die Kernzertrümmerungs- und Umwandlungsprozesse über, deren Ergebnisse durch Tabellen und Tafeln der Prozesse und ihrer Ausbeuten übersichtlich zusammengefaßt werden. Im Hauptteil des Buches werden die durch Kernumwandlungen erzeugten künstlich radioaktiven Elemente besprochen, und es wird eine Zusammenstellung ihrer Zerfallszeiten gegeben. Das Buch, welches mit einem Hinweis auf die Anwendungen schließt, kann durch seine ausführlichen Tafeln auch dem Physiker eine willkommene Hilfe sein. *H. Euler.*

F. Löwe, Optische Messungen des Chemikers und des Mediziners. (Technische Fortschrittsberichte, Bd. 6.) 3. erweiterte und neubearbeitete Aufl. 8°. XIV und 256 S. 95 Abb. und 4 Spektraltafeln. Dresden und Leipzig: Theodor Steinkopff 1939. Brosch. 9.— RM., geb. 10.— RM.

Schon in seinen früheren Auflagen ist dieses Buch ein wertvoller Ratgeber für alle gewesen, die mit optischen Untersuchungen zu tun haben. Die wesentlichen Erweiterungen der vorliegenden Neuauflage sind ein sichtbarer Ausdruck für die Weiterentwicklung der vielfältigen Methoden im Zeitraum der letzten Jahre. Das Buch behandelt im einzelnen die spektroskopischen, photometrischen, refraktometrischen und interferometrischen Methoden, die zur Charakterisierung und Identifizierung von Stoffen und Stoffgemischen Anwendung finden. Die bewährten Apparate — von der einfachsten Ausführung bis zur modernsten Spezialkonstruk-

tion — werden beschrieben und in ihren Anwendungsmöglichkeiten ausführlich diskutiert. Wertvolle Winke für den Praktiker werden dabei gegeben. Auch die vielen in dem Buch enthaltenen Tabellen und ein ausführliches Literaturverzeichnis tragen sehr zur Brauchbarkeit des Buches bei. *Förster.*

F. W. Küster, Logarithmische Rechentafeln. Neu bearbeitet von A. Thiel. 46. bis 50. Aufl. 8°. 278 S. Berlin: Walter de Gruyter & Co. 1940. Geb. 7.80 RM.

Die Neuauflage von Küster-Thiels Rechentafeln enthält wieder eine Reihe von Verbesserungen und Erweiterungen. Hiervon seien unter dem Kennwort „Elektrochemie" insbesondere die neu hinzugekommene Tabelle für die Herstellung von Puffergemischen nach Sörensen und Clark und die Tabelle der Redoxindikatoren hervorgehoben. Unter dem Kennwort „Thermochemie" ist eine vorzügliche Neubearbeitung des Abschnittes über die Berechnung chemischer Gleichgewichte aus thermochemischen Daten besonders zu erwähnen. *Förster.*

H. Cornelius, Kupfer im technischen Eisen. Reine und angewandte Metallkunde in Einzeldarstellungen. Herausgegeben von W. Köster. Bd. 4. Berlin: Julius Springer 1940. 8°. 225 S. Mit 165 Abb. Brosch. 27.— RM., Leinen 28.50 RM.

Über den Einfluß des Kupfers, das in geringen Mengen als Begleitelement in einem großen Teil des heute hergestellten Roheisens und Stahles vorkommt und in neuerer Zeit auch als Legierungselement praktische Bedeutung erlangt hat, auf die Eigenschaften des technischen Eisens finden sich im Schrifttum zahlreiche Hinweise. Verfasser hat es sich zur Aufgabe gemacht, möglichst alle wichtigeren Forschungsergebnisse auf diesem Gebiete zu erfassen, und so ist ein sowohl für den Eisenhüttenmann als auch für den Stahlverbraucher gleich wertvolles Nachschlagewerk entstanden, das in gedrängter Form aber alles Wesentliche erfassend einen ausgezeichneten Überblick über die Rolle, die das Kupfer im technischen Eisen spielt, vermittelt.

Entsprechend der Bedeutung, die gekupfertem Stahl hinsichtlich seiner Witterungsbeständigkeit zukommt, ist dem Korrosionsverhalten dieser Stähle ein breiter Raum gewidmet. Ausführlich ist ferner der Einfluß der Ausscheidungshärtung auf die Eigenschaften der Kupferstähle behandelt. Es fehlen auch nicht Angaben über die Wirkung des Kupfers im Gußeisen und Temperguß. In der Monographie kommt deutlich zum Ausdruck, wie vielseitig heute die Anwendung des Kupfers im technischen Eisen ist und wie mannigfach es die Eigenschaften dieses Erzeugnisses zu beeinflussen vermag. *A. Pomp.*

Neue Wege exakter Naturerkenntnis. Fünf Wiener Vorträge. Vierter Zyklus. Wien: Franz Deuticke 1939. 93 Seiten. Geh. 3.60 RM.

In dem vorliegenden Bändchen sind fünf Vorträge von F. A. Paneth: „Die chemische Erforschung der Stratosphäre" — G. Wentzel: „Probleme der Kraftwirkung im Atomkern" — H. Thirring: „Der gegenwärtige Stand unserer Kenntnisse von der kosmischen Strahlung" — H. Mark: „Kleine Ursachen — große Wirkungen im Fortschritt der Naturwissenschaften" — P. Debye und J. Mayerhöfer: „Der Vorstoß zum absoluten Nullpunkt" zusammengestellt. Die Namen der Verfasser bürgen für das wissenschaftliche Niveau dieser ausgezeichneten Darstellungen, die kaum Spezialkenntnisse voraussetzen. *K. F. Bonhoeffer.*

A. Behre, Chemisch-physikalische Laboratorien und ihre neuzeitlichen Einrichtungen. 3. umgearbeitete und erweiterte Aufl. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. 1940. VIII, 284 S. mit 90 Bildern, Zeichnungen und Plänen sowie einem Bezugsquellenverzeichnis. Geh. 10.20 RM.; geb. 11.80 RM.

Jeder, der in einem Laboratorium arbeitet, wird wohl einmal in die Lage kommen, über zweckmäßige Gestaltung seiner Arbeitsräume oder auch die Anlage eines Neubaues sich Gedanken machen zu müssen. Für diesen Fall wird das vorliegende Buch in vielfacher Hinsicht nützliche Auskünfte geben können. Es enthält neben allgemeinen Betrachtungen über fast alle Laboratoriumseinrichtungen (die häufig allerdings zu sehr im allgemeinen stecken bleiben und dem Referenten nicht weit genug in Einzelheiten gehen) zahlreiche Pläne und Abbildungen von modernen Industrie- und Forschungslaboratorien sowie ein sicher sehr nützliches, gut gegliedertes Verzeichnis von Herstellerfirmen und ihren Erzeugnissen. Auch verschiedene organisatorische Fragen werden angeschnitten (einzelne Arbeitsvorschriften, Laboratoriumsordnungen u. a.).

Wenn das Buch im wesentlichen auch auf die Bedürfnisse des Chemikers zugeschnitten ist, so sind doch die allgemeinen Fragen bei der Einrichtung eines Laboratoriums so behandelt worden, daß auch für alle anderen Laboratorien zum mindesten Anregungen entnommen werden können. Besonders empfohlen kann das Buch all denen werden, die ein größeres Laboratorium (gleich welcher Art) aufzubauen haben; ihnen wird das Nachdenken etwas erleichtert werden, nicht weil etwa besonders viel Neues gesagt würde, sondern weil ein guter Überblick gegeben wird über zahlreiche Möglichkeiten und sehr vieles, was bei der Einrichtung eines Laboratoriums zu bedenken ist. *K. H. Geib.*

An die Herren Mitarbeiter!

Die Herren Verfasser werden im Interesse der von ihnen selbst gewünschten raschen Veröffentlichung ihrer Aufsätze gebeten, die ***Korrekturen so bald als irgend möglich zu erledigen*** und an den Verlag zurückzuschicken sowie von der Zusendung eines Revisionsabzugs der Korrektur nach Möglichkeit abzusehen.

Die Herausgeber und der Verlag
der Zeitschrift für physikalische Chemie.

Für die Schriftleitung verantwortlich: Professor Dr. Max Bodenstein, Berlin NW 7, Bunsenstraße 1.
Für die Anzeigen verantwortlich: Kurt Schuster, Leipzig. — Anzeigenpreise laut Preisliste Nr. 2.
Verlag: Akademische Verlagsgesellschaft Becker & Erler Kom.-Ges., Leipzig C 1, Sternwartenstraße 8.
Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig.